

湿式凝固法による衣料用傾斜構造皮膜  
の形成と性能に関する研究

1 9 9 7

佐賀大学大学院工学系研究科  
エネルギー物質科学専攻

榎本 雅穂

# 目 次

第 1 章	緒 論	1
1. 1	緒 言	1
1. 2	ポリウレタン湿式凝固法	4
1. 3	湿式凝固法によるポリウレタン系透湿性防水布帛の研究経緯	5
1. 4	衣服の着用快適性	7
1. 5	本研究の目的と構成	8
	文 献	1 1
第 2 章	ポリエステル系ウレタン樹脂とポリ塩化ビニル樹脂による傾斜構造皮膜の形成とその構造が水分移動特性に及ぼす影響	1 3
2. 1	緒 言	1 3
2. 2	実 験	1 3
2. 2. 1	PUとPVCから成る配合物 (PU/PVC 配合物) の調製	1 3
2. 2. 2	湿式凝固法による片面凝固フィルムの作成	1 4
2. 2. 3	湿式凝固法による透湿性防水布帛の作成	1 4
2. 2. 4	凝固価 (C. V. ) の測定	1 6
2. 2. 5	XPS の測定	1 6
2. 2. 6	FTIR-ATR スペクトルの測定	1 7
2. 2. 7	エネルギー分散 X 線分析 (EDX)	1 7
2. 2. 8	接触角の測定	1 7
2. 2. 9	フィルム及び布帛断面の観察	1 8
2. 2. 10	透湿度の測定	1 8
2. 2. 11	耐水圧の測定	2 1
2. 2. 12	結露値、吸水値の測定	2 1
2. 2. 13	フラクタル次元の測定	2 1



2. 3	結果と考察	2 3
2. 3. 1	PUとPVCの凝固価	2 3
2. 3. 2	XPSによるPU/PVC配合物の組成分析	2 4
2. 3. 3	FTIR-ATR、EDX分析によるPU/PVC 配合物の組成解析	2 7
2. 3. 4	湿式凝固フィルムの接触角	3 1
2. 3. 5	湿式凝固フィルム及び布帛断面の観察	3 3
2. 3. 6	湿式透湿性防水布帛の物性	3 9
2. 3. 7	湿式凝固フィルムの断面構造とフラクタル次元	4 6
2. 4	結 論	5 1
	文 献	5 3
第3章	ポリエステル系ウレタン樹脂とポリテトラメチレンエーテル ／ポリエステル共重合系ウレタン樹脂による傾斜構造皮膜の 形成とその構造が水分移動特性に及ぼす影響	5 4
3. 1	緒 言	5 4
3. 2	実 験	5 4
3. 2. 1	PUとPTGPUから成る配合物（PU/PTGPU U配合物）の調製	5 4
3. 2. 2	GPCによる分子量及び分子量分布の測定	5 7
3. 2. 3	凝固価（C.V.）の測定	5 7
3. 2. 4	湿式凝固法による片面凝固フィルム及び透湿性防水 布帛の作成	5 7
3. 2. 5	FTIR-ATRスペクトルの測定	5 7
3. 2. 6	接触角の測定	5 7
3. 2. 7	フラクタル次元の測定	5 8
3. 2. 8	透湿度及び耐水圧の測定	5 8
3. 2. 9	結露値、吸水値の測定	5 8
3. 3	結果と考察	5 8



3. 3. 1	P U、P T G P U 配合物の合成	5 9
3. 3. 2	P U / P T G P U 配合物の組成	6 3
3. 3. 3	湿式凝固フィルムの接触角	6 8
3. 3. 4	湿式凝固フィルムの断面構造とフラクタル次元	7 0
3. 3. 5	湿式透湿性防水布帛の水分移動特性	7 4
3. 4	結 論	7 9
	文 献	8 1
第 4 章	着用快適性及び消費性能に及ぼすコーティングポリマー組成 と凝固構造の影響	8 2
4. 1	緒 言	8 2
4. 2	実 験	8 3
4. 2. 1	下塗り加工用 P U 配合物の調製	8 3
4. 2. 2	P U と P V C から成る配合物 (P U / P V C 配合物) の調製	8 3
4. 2. 3	湿式凝固法による透湿性防水布帛の作成	8 6
4. 2. 4	透湿度の測定	8 6
4. 2. 5	耐水圧の測定	8 6
4. 2. 6	結露値、吸水値の測定	8 6
4. 2. 7	摩擦係数の測定	8 6
4. 2. 8	加工布帛表面の観察	8 9
4. 2. 9	K E S 試験機による風合い値の評価	8 9
4. 2. 10	摩耗強力試験	9 1
4. 2. 11	揉み強力試験	9 1
4. 2. 12	判定基準	9 1
4. 2. 13	剥離強力試験	9 2
4. 3	結果と考察	9 2
4. 3. 1	加工布帛の湿潤感覚	9 2
4. 3. 2	加工布帛の圧迫感覚	9 3



4. 3. 3	加工布帛の接触感覚	1 0 0
4. 3. 4	加工布帛の風合い	1 0 2
4. 3. 5	加工布帛の表面強度	1 0 4
4. 3. 6	加工布帛の剥離強力	1 0 9
4. 4	結 論	1 1 1
	文 献	1 1 2
第 5 章	総 括	1 1 4
	本論文に関する研究報告	1 1 9
	謝 辞	1 2 0

## 第1章 緒 論

### 1.1 緒 言

衣料用機能性材料は、運動による発汗、降雨等の自然環境が伴う屋外用スポーツウェア分野において、近年、透湿防水素材、保温素材として高機能化が進んだ材料である。

このうち、透湿防水素材は、体内から発生した汗による水蒸気（直径 $0.0004\mu\text{m}$ ）は透すが、霧雨、雷雨等の雨滴（直径 $100\sim3000\mu\text{m}$ ）は透さないという、透湿性と防水性の両方を兼ね備えた素材で、透湿性能、防水性能の向上を中心にその改良が進んできた。その原理は図1-1のように示す事が出来、参考値として運動別発汗量を表1-1に、雨滴の半径と落下速度及び運動エネルギーを表1-2に示す。

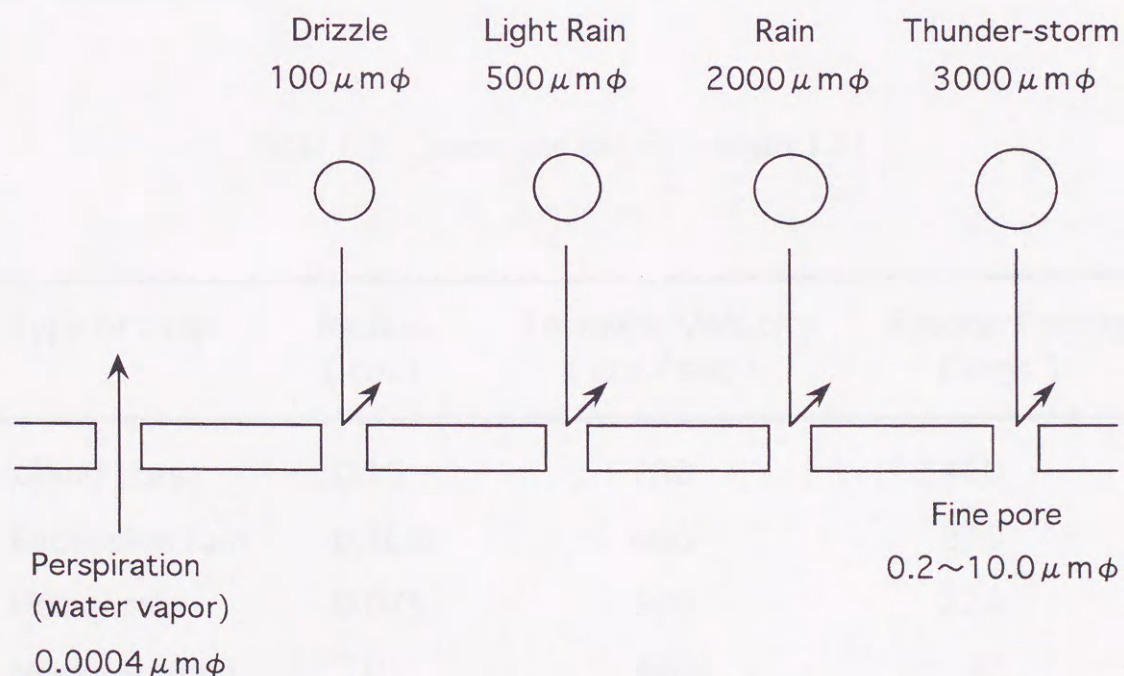


Fig. 1-1. A principle of moisture permeability and waterproof [ 1 ].



Table 1-1. Approximate metabolic moisture production for various activities [ 2 ].

Activity	Metabolic Moisture Production ( g / m <sup>2</sup> 24h )
Resting	350
Bricklaying	930
Walking at 5.5 km / h	1305
Sawing soft wood	1400
Shoveling soil	1620 - 2320
Tree felling	1860 - 2780
Digging soil	2000
Climbing ladder ( no load )	2090
Climbing ladder ( 20 kg load )	2780

Table 1-2. Comparison of rain intensity [ 3 ].

Type of Drop	Radius ( cm )	Terminal Velocity ( cm / sec )	Kinetic Energy ( ergs )
Cloud burst	0.15	700	3460
Excessive rain	0.105	600	870
Heavy rain	0.075	500	220
Moderate rain	0.05	400	42
Light rain	0.0255	200	0.92
Drizzle	0.01	75	0.012



また、理論的解析は以下の通りである。透湿性は、まず水蒸気の拡散速度が F i c k の法則により (1-1) 式で表され、試料の両サイドの水蒸気分圧差がドライビングフォースとなる [2]。更に透湿量と細孔構造との関係については、細孔の孔径の分布及び細孔形状を単純視しモデル化することにより、円管内の摩擦損失を示す Hagen-Poiseuille の式から、(1-2) 式が導き出されている [4]。

$$Q / t = \Delta P \cdot A / R \quad (1-1)$$

$$Q = (\pi \cdot d^4 \cdot \rho \cdot n \cdot \Delta P) / (11.115 \times L) \quad (1-2)$$

ここで  $Q$  = 透湿量、 $R$  = 透湿抵抗、 $t$  = 時間、 $A$  = 面積、 $\Delta P$  = 試料の両サイドの水蒸気分圧差、 $d$  = 細孔の口径、 $n$  = 細孔の個数、 $L$  = 皮膜の厚さ、 $\rho$  = 飽和蒸気密度とし、 $Re$  (レイノルズ数) は充分小さく層流とする。

耐水性は、毛細管現象の式から (1-3) 式が得られる。

$$F = -2 \Gamma \cos \theta / r \quad (1-3)$$

ここで  $F$  = 耐水圧、 $\Gamma$  = 水の界面張力、 $\theta$  = 細孔構成材料と水との接触角、 $r$  = 細孔の半径とする。

細孔に水が浸透しないためには、細孔構成材料と水との接触角  $\theta > 90^\circ$  が必須条件である。また、種々の孔径のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルムの耐水圧を実際に測定し、細孔孔径と耐水圧とは反比例の関係にあることが確認されている [5, 6]。

従って、透湿防水素材の細孔構造は、その性能向上において、細孔を小さくし、孔数を多くし、素材膜厚を薄くすることが有効と結論付けられる。

一方、これら透湿防水素材はその構成において以下の3タイプに分けることができる。



- ① 撥水剤処理とカレンダー処理を施した極細糸を織った高密度織物
- ② 超極細セルを持つフィルムを基材である基布にラミネートした布帛
- ③ 後処理によって超極細セル層を形成させた樹脂加工布帛

①の高密度織物〔7〕は極細繊維を用い、高密度に製織する事で得られるが、一般的に耐水圧性能が低く、高機能透湿性防水素材としての位置付けよりも、織物自体の持つ感性和機能性とを兼ね備えた素材として定着している。

②のラミネート布帛は、その代表例として1976年 W. L. GORE 社 ( U S A ) によって発明された P T F E フィルムを織物にラミネートした GORE-TEX〔2, 8-10〕が上げられる。詳述すると、P T F E フィルムを延伸時、フィブリル状（蜘蛛の巣）の構造に形成し、熱固定した厚さ  $25\mu\text{m}$  で孔径  $0.2\mu\text{m}$  以下の微多孔を有するフィルムをまず製造し、このフィルムと織・編物を接着剤を用いてラミネートする事で得られる布帛であり、透湿防水性能はこの孔径と P T F E の持つ撥水性により発現する。

③の樹脂加工布帛は、主としてポリウレタン系樹脂のジメチルホルムアミド ( D M F ) 溶液を基材であるナイロン布、ポリエステル布等に直接コーティングし、湿式凝固法により加工することで、ポリウレタン系微多孔質皮膜を形成し得られる加工布帛〔11-13〕である。透湿防水性能は、ポリウレタン系樹脂の成分組成、及びコーティング配合液に混合し用いられるポリウレタン樹脂以外的高分子化合物、或いはノニオン、アニオン等の界面活性剤等により調整することが可能で、その組成及び配合の自由度が大きく、近年最も著しく発達した加工布帛分野であり、本論文における研究もこのタイプの加工布帛分野である。

## 1. 2 ポリウレタン湿式凝固法

ポリウレタン湿式凝固法は、ポリウレタン樹脂を主体として含有する D M F 溶液から成る配合液を繊維基材にコーティングし、次いで水を主体とする凝固浴中に浸漬すると、溶剤である D M F の凝固浴中への溶出と凝固液である水の



配合液中への浸透、拡散が起こり、この進行とともに配合液の体積を減少しながらポリウレタン樹脂が沈積凝固し、多数の微細孔を含有する皮膜を形成する方法である。その原理を図1-2に示す。

この方法により、DuPont社は1963年ポリウレタン人工皮革コルファム[14]を発明し、その後ポリウレタン湿式凝固法は日本の各繊維メーカーを中心に種々の改良が施され、強靱でかつ通気性、透湿性を有する微多孔質皮膜が容易に得られるようになり、ポリウレタン湿式凝固法を用いた人工皮革、合成皮革は産業として発展し今日に至っている。

一方、ポリウレタン湿式凝固についての基礎的研究は、商品を生産する立場からの各繊維メーカーによる特許[15-18]等に多く見ることが出来るが、福島、斉藤による報告[19, 20]、或いはC. Chuらによる報告[21]に示されるように、最近になり理論的に解析され、そのメカニズム等が明らかに成りつつあるのが現状である。

### 1. 3 湿式凝固法によるポリウレタン系透湿性防水布帛の研究経緯

著者は過去の研究[22]において、先述したポリウレタン湿式凝固法による透湿性防水布帛の透湿性能、耐水圧性能の向上を検討してきた。

まず透湿度向上の手段として、アミノ基を両末端に有するポリウレタン樹脂に酸性アミノ酸 $\omega$ -アルキルN-炭酸無水物を主体とするアミノ酸N-炭酸無水物を反応して得られるポリアミノ酸ウレタン樹脂と、ポリウレタン樹脂のDMF溶液を混合し、湿式凝固することにより得られる微多孔質皮膜の親水化を計った研究[23]、或いはポリウレタン樹脂組成中にエチレンオキサイド基を共重合することで、微多孔質層の親水化を計った研究[24]を行い、高透湿化を可能とした。

次に、二種の凝固速度の異なるポリマーを混合して用いることで、湿式凝固する際、各樹脂間の凝固速度の差に起因する相分離現象を利用した高透湿防水素材として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(PVdF)とポリウレタン樹脂のDMF溶液を混合し湿式凝固する研究[25]、或いは芳香族系ポリウレタン樹脂と脂肪族系ポリウレタン尿素樹脂のDMF溶液を混合し湿式凝固する研究



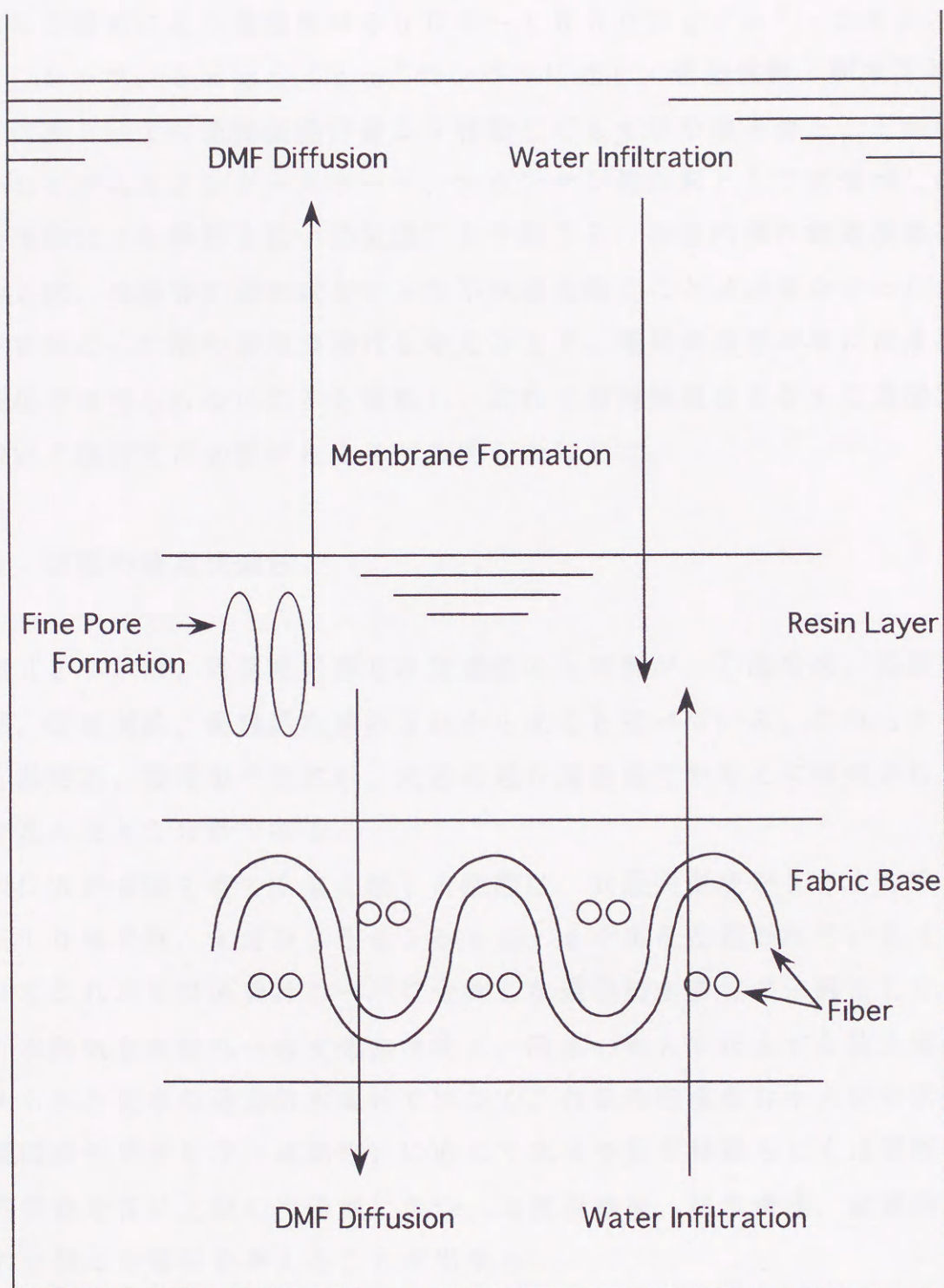


Fig. 1-2. Behavior of the wet-coagulation membrane formation [ 1 ].



[26]を行った。

これらの研究により透湿度は $8000 \sim 10000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、耐水圧は $0.2 \sim 0.5 \text{ kgf/cm}^2$ のレベルに達し、透湿性能、耐水圧性能においては表1-1の運動別発汗量より判断しても十分な値を得ることが出来た。

しかしながらウィンタースポーツ、マウンテン用衣料として実着用した際、急激な運動による発汗と低い外気温により起こる、衣服内側の結露現象に起因する冷え感、肌着等の濡れ感といった不快感を除くことは出来なかった。この事は、衣料にした際の着用快適性を考える上で、着用快適感が単に高透湿・高耐水圧化では得られないことを意味し、改めて着用快適性を有する透湿防水素材について検討する必要があることを明らかにした。

#### 1. 4 衣服の着用快適性

原田[27]は、着用時に感じる快適性の主要因が、①温冷感、湿潤感、②圧迫感、③接触感、接触温冷感の3点から成ると述べている。これら主要因の中でも温冷感、湿潤感の改良は、先述の通り高透湿化をもとに研究され、高機能化が進んできた分野である。

一般に人が衣服を着て快適と感じる範囲は、衣服内温度が $32 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\% \text{ RH}$ 、気流が $25 \pm 15 \text{ cm/s}$ であると言われている[28]。

従ってこれからの消費者ニーズに合致した透湿防水素材の一例として、発汗に伴う水蒸気を衣服外へ透す透湿性能と、雨水の進入を防止する防水性能のみで考えられた従来の透湿防水素材ではなく、外気的环境条件や人体の活動状況（体温調節や発汗を伴う運動等）に応じて水分や熱を移動もしくは遮断して、衣服内気候を常に上記の快適域に保つ、高透湿機能、防水機能、結露抑制機能を合わせ持った素材を考えることが出来る。

一般に透湿性能が向上すれば、結露抑制効果も向上するが、衣服内側の結露現象を完全に防止することは困難で、短時間で激しい運動をした場合や衣服内温度と外気温度の差が大きい場合は、高透湿であっても結露が発生する。高透湿性はあくまでも衣服内の湿度を低く保ち、着用快適性を向上させることが目的で、結露抑制には高透湿性のほか吸湿性、吸水性などが必要であり、高透湿



によって結露を発生しにくくすると同時に、発生した結露を気散させることが重要であると考えられている [29]。

また、これらの素材研究に関しては、微多孔質皮膜のみの物性を評価するのではなく、布帛全体を一つの構成体とした際の水分移動特性を中心に、広く総合的に研究する必要がある。

安田らは透湿加工に関する研究 [30-33] の中で、PET 及びナイロン 6 の不織布の繊維表面を低温プラズマにより疎水化あるいは親水化し、その透湿速度を比較した際、最も初期の透湿速度は同等であるが、時間の経過とともに親水化処理では、繊維内への吸水及びそれによる繊維表面の温度低下により透湿速度が低下するが、疎水化処理繊維では、透湿速度の低下が小さいとの報告を行っている。

吉田ら [34] は、直接皮膚に接する肌着材料について皮膚側と外側の組成を着用快適感から論じており、繊維組成において親水性・疎水性のどちらがより快適性を有するかは、着用する季節から来る外的要因と運動等から来る衣服内気候の変化により一定でないことを明らかにしている。

また機能性繊維材料として原田 [35] は、多くの繊維メーカーが発表している親水性繊維と疎水性繊維から成る多層構造ニットの快適性を吸湿吸水性の視点から評価し報告している。

最近になり、ポリウレタン樹脂を主体とした湿式凝固法による透湿性防水布帛に関しては、結露による不快感といった視点から繊維／湿式凝固されたポリマー／繊維の三層構造による快適素材の改良 [36]、あるいは親水化されたポリマーによる結露性の改良 [37]、更には知感蒸泄（温熱性発汗）としての運動後の汗を吸水する視点から、樹脂に親水性を付与した報告 [38] も行われつつある。

## 1. 5 本研究の目的と構成

ポリウレタン樹脂を主体とした湿式凝固法による着用快適感を有した透湿性防水布帛を研究するに当たり、スポーツウェア等の衣料素材に用いる湿式凝固法による透湿性防水布帛では、その断面構成を水分移動特性からみた場合、皮



膚側を疎水性でかつ無孔性の膜状にすることが好ましくないのはもちろんであるが、親水性であっても発汗に伴う水分の吸水効果が逆に肌着等へ濡れ感を与えることになり、更には運動後の冷えによる不快感をもたらすことも考えねばならない。従って、皮膚側を透湿速度の低下の少ない導水層として疎水性ネット状に、中間を吸水層として親水性多孔体に、外側を拡散層として疎水性繊維にすることにより、積極的な水分移動を可能とし吸汗速乾機能を持った、即ち高透湿機能、防水機能、結露抑制機能を合わせ持った衣料素材が着用快適感を有し望ましいと考えられる。モデル図を図1-3に示す。

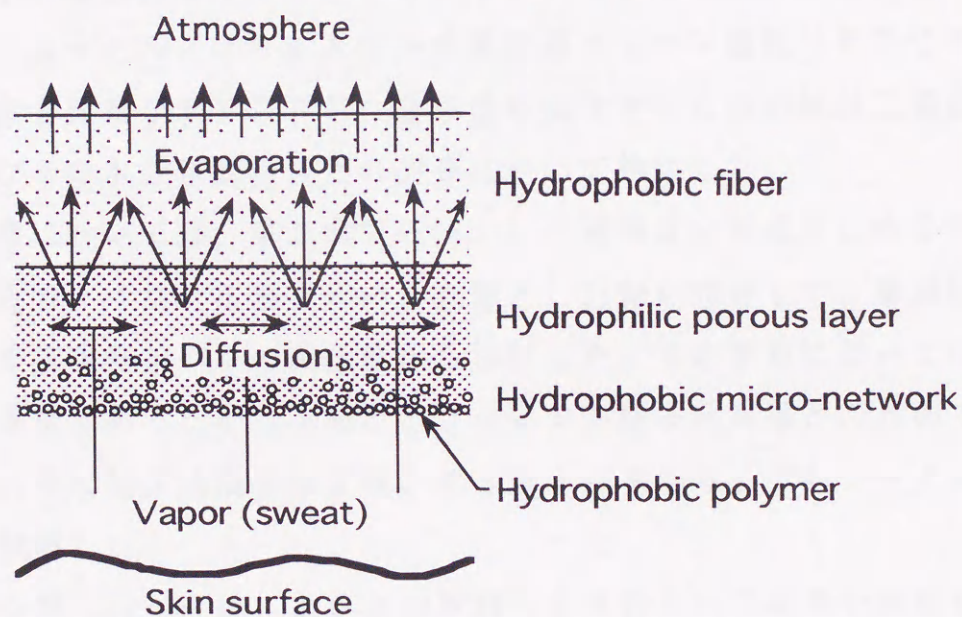


Fig. 1-3. Model of comfortable fabric.



しかしながら、湿式凝固法での加工に際して、膜の厚み方向に傾斜構造的な親水／疎水の層構造を形成せしめるという観点からポリマー組成及びその凝固構造を論じた報告は見当たらないようである。

そこで本論文においては、湿式凝固法による透湿性防水布帛を研究するに当たり、上記構成から成るポリウレタン樹脂を主体とする傾斜断面構造を有する微多孔質皮膜の形成と、構成体である布帛について検討し、着用快適感を向上させる素材開発と評価を行った。

まず第2章においては、湿式凝固法による透湿性防水布帛を製造するに当たって、親水性ポリマーとしてポリエステル系ウレタン樹脂（P U）を、疎水性ポリマーとしてポリ塩化ビニル樹脂（P V C）を混合して用い、生成する層構造と水分移動特性との関係について検討を行った。

次に第3章においては、湿式凝固法による透湿性防水布帛に、親水性ポリマーとしてP U、疎水性ポリマーとしてP V CよりP Uに化学構造が近いポリテトラメチレンエーテル／ポリエステル共重合系ウレタン樹脂（P T G P U）を用い、その混合比及びP T G P Uの分子量を変化させた際の傾斜三層断面構造の生成およびその水分移動特性との関係について検討した。

更に第4章においては、第2章で確認した三層構造を形成せしめるポリマー組成及び構造のナイロン布帛を用い、衣服とした際を想定して、着用快適性及び消費性能を実験室レベルの測定値から検討した。また本章においては、衣服とした際の基材であるナイロン布とポリウレタン微多孔質層との界面での接着力も考慮し、その加工方法を第2章、第3章とは異なり、二回コーティング方式に変更し検討した。

最後に第5章においては、これらの検討により得られた結果を統括し、今後の衣料用機能性材料に於ける透湿防水素材の展望について述べる。



## 文 献

1. T. Furuta, S. Yagihara ; J. Coated Fabrics , 20, 11  
(1990)
2. J. C. Tanner ; J. Coated Fabrics , 8, 312 (1979)
3. S. Baxter ; J. Textile Institute , 36, T-67 (1945)
4. 田川高司 ; 染色研究, 28, 16 (1984)
5. 安田 武 ; 表面, 22, 95 (1984)
6. G. R. Lomax ; J. Coated Fabrics , 15, 40 (1985)
7. 松井雅男 ; 織機誌, 41, P-122 (1988)
8. 安田 武 ; 織消誌, 19, 441 (1978)
9. 安田 武 ; 織消誌, 22, 274 (1981)
10. 安田 武 ; 織消誌, 22, 375 (1981)
11. 盛岡敦美, 内田 昭 ; 織消誌, 23, 392 (1982)
12. 西川尅弘 ; 加工技術, 17, 371 (1982)
13. 東レ, 日特公 昭60-47955 (1985)
14. DuPont, USP 216576 (1962)
15. 東レ, 日特公 昭47-44026 (1972)
16. 東洋ゴム工業, 日特公 昭43-24800 (1968)
17. 帝人, 日特公 昭45-36435 (1970)
18. デュポン, 日特公 昭40-13514 (1965)
19. 福島 修, 斉藤吉民 ; 高分子論文集, 39, 535 (1982)
20. 福島 修, 斉藤吉民 ; 高分子論文集, 39, 543 (1982)
21. C. Chu, Z. Mao, H. Yan ; J. Coated Fabrics , 24, 298  
(1995)
22. セイコー化成, 日特開 平3-8874 (1991)
23. セイコー化成, 日特開 平4-279635 (1992)
24. 榎本雅穂 ; 未発表
25. セイコー化成, 日特開 平4-163373 (1992)
26. セイコー化成, 日特公 平5-71707 (1993)



27. 原田隆司；感性・快適性と新素材，CMC，p. 22 (1992)
28. 原田隆司，土田和義；織学誌，46，97 (1990)
29. 超撥水加工、加工剤の全容と透湿防水素材の新動向，大阪CMC，  
3，No. 161，p. 56
30. 安田 武，浜田由美；織消誌，29，189 (1988)
31. T. Yasuda, M. Miyama, H. Yasuda ; Text. Res. J. , 62,  
227 (1992)
32. T. Yasuda, M. Gazicki, H. Yasuda ; J. Appl. Polym. Sci. ,  
38，201 (1984)
33. 深山雅代，安田 武，Hirotsugu Yasuda ; 家政誌，43，1125  
(1992)
34. 吉田恭子，江川 文，安田 武；織消誌，36，60 (1995)
35. 原田隆司；織消誌，30，197 (1989)
36. 古田常勝，亀丸賢一，辻村英之；織消誌，36，181 (1995)
37. 天野慈朗；織学誌，48，P-411 (1992)
38. G. R. Lomax ; J. Coated Fabrics , 15，115 (1985)



## 第2章 ポリエステル系ウレタン樹脂とポリ塩化ビニル樹脂による傾斜構造皮膜の形成とその構造が水分移動特性に及ぼす影響

### 2. 1 緒 言

緒論において、衣料用機能性材料における着用快適性を有した透湿防水素材の理想モデルは、皮膚側を疎水性ネット状に、中間を親水性に、外側を疎水性にすることにより、積極的な水分移動を可能とし吸汗速乾機能を持った、即ち高透湿機能、防水機能、結露抑制機能を合わせ持った衣料素材であることを示した。本章では、この理想モデルを実現するための手段の一つとして湿式凝固法による透湿性防水布帛を研究するに当たり、上記構成から成るポリウレタン樹脂を主体とする傾斜断面構造を有する微多孔質皮膜の形成と、構成体である布帛について検討した。そして、親水度の相対比較において親水性を示すポリマーとしてポリエステル系ウレタン樹脂（PU）を、疎水性を示すポリマーとしてポリ塩化ビニル樹脂（PVC）を混合して用い、生成する層構造と水分移動特性との関係について検討を行った。

### 2. 2 実 験

#### 2. 2. 1 PUとPVCから成る配合物（PU/PVC配合物）の調製

PU溶液の合成：攪拌機をつけた3ℓの四つ口フラスコにポリエチレンブチレンアジペートグリコール（平均分子量4000、エチレン/ブチレン=50/50重量%：大日本インキ化学工業社製）420.0g（0.105mol）、エチレングリコール（EG：三菱化学社製）36.9g（0.595mol）、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI：日本ポリウレタン工業社製）175.0g（0.7mol）、及びN,N-ジメチルホルムアミド（DMF：日東化学工業社製）806.7gを加え、窒素気流下において約70℃で混合する。重合が進み溶液粘度の上昇とともにDMFを加えながら最終



溶液の固形分濃度を22重量%、粘度を95 Pa・s (30℃) に調整し、メタノールにより反応を停止した。

PVCの溶解：攪拌機をつけた1ℓの四つ口フラスコにDMFを900.0 g入れ攪拌しながらPVC粉末（平均重合度1050：信越化学工業社製）100.0 gを徐々に加え、その後70℃まで加熱し溶解を確認した。

白色トナーの調製：三本ロール型混練機を用い、先に合成したPU溶液100.0 g、ルチル型TiO<sub>2</sub>（デュポン社製 R-900）220.0 g、DMF160.0 gを混合分散させた。

このようにして得られたPU溶液、PVC溶液、及び白色トナーを、表2-1に示したようなPUとPVCの割合、及びPUとPVCの合計量に対するTiO<sub>2</sub>、DMFの比率で均一に攪拌混合し、PU/PVC配合物とした。

なお、使用原料はいずれも精製せずそのまま用いた。

## 2. 2. 2 湿式凝固法による片面凝固フィルムの作成

ガラス板上に厚さ1.0 mmの口の字状ステンレス製枠板を置き、枠板の外回りから水が入らぬ様テープでシールをし、PU/PVC配合物NO. 1~7を流延し、ステンレス製ナイフで液切りして一定厚さの溶液層とした〔1〕。

次に非溶媒としてイオン交換水（20±1℃）を用い、これを凝固液とし、その中に30 min間浸漬して溶液層表面のみから凝固した湿式片面凝固フィルムを作成した。これを50~60℃の温水中に12 h浸漬し、残留DMFを抽出後、乾燥機（120℃）で20 min間乾燥し、7種のPU/PVCフィルム（平均膜厚約450 μm）を得た。

## 2. 2. 3 湿式凝固法による透湿性防水布帛の作成

先の湿式片面凝固フィルム作成時に用いたガラス板の代わりに、基材として異型（三角）断面を持つナイロンフィラメントの平織物（縦糸、横糸ともに70 d/34 f、縦糸密度120本/2.54 cm、横糸密度95本/2.54 cm、平均厚さ110 μm）を用い、更にフッ素系撥水剤で撥水処理を行いカレンダー加工を行った。この基材にPU/PVC配合物NO. 1~7を流延し、ベーカー式アプリケーターを用いて液切りし一定の厚さの溶液層とした。次に



Table 2-1. Composition of PU/PVC compounds ( in weight ).

Sample No.	Composition(%)		TiO <sub>2</sub>	DMF
	PU	PVC		
1	100.0	—	10.0	612.8
2	98.75	1.25	10.0	612.8
3	97.5	2.5	10.0	612.8
4	95.0	5.0	10.0	612.8
5	90.0	10.0	10.0	612.8
6	80.0	20.0	10.0	612.8
7	60.0	40.0	10.0	612.8



先述の凝固槽に2 min間浸漬し、撥水効果により基材側から水が入らぬ状態のまま湿式片面凝固を視感判定による確認の上完了させ、得られた布帛を50～60℃の温水中に10 min間浸漬し残留DMFを抽出後、乾燥機（120℃）で10 min間乾燥し、7種のPU/PVC布帛（平均布帛厚約170 μm）を得た。

#### 2. 2. 4 凝固価（C. V.）の測定

福島ら〔2〕は、ポリウレタン濃度10%DMF溶液100 gに非溶剤を滴下し、ポリウレタンを沈殿させるのに要した非溶剤量をモル数で表示して凝固価（C. V.）と定義した。しかし、本研究におけるPUの場合、その溶液粘度が高くこの方法では測定が難しいため、今回は以下の方法によって測定を行った。

まず合成したPU溶液とPVC溶液を固形分濃度が1重量%になるようにDMFで希釈し、約30 gを精秤後、溶液温度を30.0～30.5℃に保ちつつマグネチックスタラーで攪拌しながら、その中に非溶剤として水/DMF=40/60（重量比）の混合液を滴下し、目視で判定した白濁開始点と終点の中間点を非溶剤の滴下量とし、3回の平均値を用い（2-1）式により算出した。

$$C. V. (\% \text{water}) = \{0.4b / (a+b)\} \times 100 \quad (2-1)$$

ここでaはPU、PVCの1%DMF溶液のg数を、bは滴下量（ml）×0.985から算出されるg数を示す。

#### 2. 2. 5 XPSの測定

XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）〔3〕の測定は、ポリウレタン樹脂等有機物の同定に用いられた報告〔4〕も多くあり、固体表面深さ方向1 nmの元素、化学状態の情報を得る手段として、PU/PVCフィルムの表面と裏面について実施した。測定にはphi社製5500MTを用い、光



源にはMg K $\alpha$ を出力15 kV、400 W 測定角45°にて使用した。また測定フィルム表面には不純物と考えられるNaピークが確認されたため、各フィルム表面をXe 3 kV (sputtering rate : シリカゲルに対して1 Å/s) で20~60 s間スパッタし、このNaピークが無くなったことを確認した後、各ピークの定量をC 1 s、N 1 s、Cl 2 pで行った。

## 2. 2. 6 FTIR-ATRスペクトルの測定

FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) スペクトル測定は、各PU/PVCフィルムの表面と裏面について実施した。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計 (島津製作所製 FTIR-8100A)、全反射測定付属装置 (島津製作所製 ATR-8000)、及びプリズムにはKRS-5を用い、入射角45°で4600~400 cm<sup>-1</sup>間を4 cm<sup>-1</sup>ごとに100回スキャンし測定した。

尚、測定時には、各PU/PVCフィルムの吸収強度が変化しないようにKRS-5プリズムへの圧着に注意した。

## 2. 2. 7 エネルギー分散X線分析 (EDX)

エネルギー分散X線分析 (Energy Dispersive X-ray Analysis) は、固体表面に電子線を照射した際生じる特性X線 (元素固有の波長のX線) の波長と強度をLiドープしたSi素子によって検出し、スペクトル解析して、固体表面深さ方向1~5  $\mu$ mの元素を同定する方法 [5] である。そこで、NO. 5のPU/PVCフィルムの表面と裏面について、炭素を100 Åの厚みでスパッタリングした後、SEM (走査型電子顕微鏡 日立製作所製 S-2150) にエネルギー分散形X線分析装置 (堀場製作所製 EMAX 2700) を入射角70°、出射角34.2°で付け、加電圧20 kVで測定し、PU/PVCフィルムに分散し含まれるTiに対する表面と裏面のClの原子吸光比を求めた。

## 2. 2. 8 接触角の測定

各PU/PVCフィルムの表面と裏面の接触角の測定には、接触角精密測定



装置（協和科学社製 CA-1）を用いた。測定は各フィルム表面に水滴を落とし、水滴量の増加によって水滴の直径  $\phi$  を変化させつつ水滴の形態を写真撮影し、直径  $\phi$  及び高さ  $h$  を求め（2-2）式を用いて前進接触角  $\theta$  を算出した〔6〕。

$$\tan(\theta/2) = 2h/\phi \quad (2-2)$$

## 2. 2. 9 フィルム及び布帛断面の観察

各PU/PVCフィルム及びPU/PVC布帛をカッターナイフで切り、その断面をSEM（島津製作所製 EMX-SM7）で観察した。

## 2. 2. 10 透湿度の測定

JIS L 1099 A-1法、B-1法〔7〕に準拠し、NO. 1~7の各PU/PVC布帛について各3点ずつ測定を行った。またA-1法の透湿度では、無加工のナイロン布もNO. 0として測定を行った。

JIS L 1099 A-1法： A-1法は、衣服内が多湿状態になる着用条件下で、かつ乾燥した環境下での透湿度測定に適したもので、その測定法は以下の通りである。あらかじめ40℃に暖めた透湿度測定用カップ（直径90mm）に、図2-1-aのように吸湿剤として（CaCl<sub>2</sub>）を、口上端から3mmまで入れ、次いで各PU/PVC布帛から採取した円形試験片（直径7cm）のナイロン布面を、CaCl<sub>2</sub>側に向けて密封し、留め具で固定後、ビニルテープで周りをシールした。この試験体を、40±2℃、90±5%RH、風量0.8m/sにセットした恒温恒湿器（東洋製作所製 アテンプター Model AG-2）の中に置いた。試験体は1h後取り出し、質量 $a_1$ （mg）を直ちに測定後再び恒温恒湿機に戻し、さらに1h後取り出し、質量 $a_2$ （mg）を直ちに測定した。透湿度は、（2-3）式によって算出し、各布帛ごとに3点の平均値を求めた。

$$P_a = 10 \times (a_2 - a_1) / S_a \quad (2-3)$$



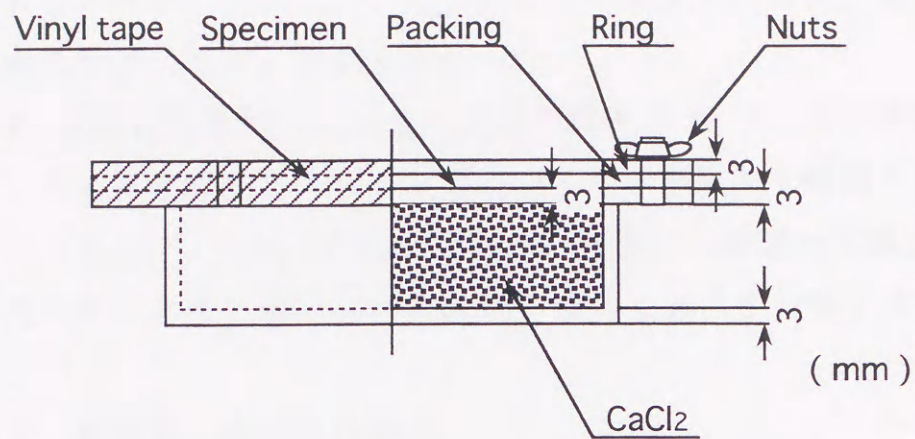
ここで  $P_a$  : 透湿度 ( $g/m^2 h$ ) ,  $S_a$  : 透湿面積 ( $cm^2$ )

J I S L 1099 B-1法: B-1法は透湿カップ内に空気層がなく、試験片の最大透湿度を測定するのに適したもので、従来のカップ法に比べて、短時間で、試験片の透湿性の差を大きく検出できると言われている [8]。その測定法は以下の通りである。図2-1-bのように試験片を試験片支持枠に、試験片の樹脂加工表面が支持枠の外側に向くようにゴム製バンドで装着した。この試験片支持枠を、 $30 \pm 2^\circ C$ 、 $50 \pm 5\% RH$ に調整した恒温恒湿器中に置いた  $23 \pm 1^\circ C$  の水の入った水槽に、図1-bのように試験片が  $10 mm$  の深さに浸かる位置に固定し、 $15 min$  間放置した。次に、透湿カップに温度  $23 \pm 1^\circ C$  に保った吸湿剤を透湿カップの  $2/3$  まで入れ、 $10 cm \times 10 cm$  の大きさの透湿度測定用補助フィルム (ジャパングアテックス社製 空孔率約  $80\%$  の微多孔質構造を持つ、厚さ約  $25 \mu m$  のポリテトラフルオロエチレンフィルム) をゴム製バンドで装着して試験体とした。この試験体の質量  $b_1 (mg)$  をフィルム装着側を上にして測定した後、直ちに試験体を倒立させ、水槽に固定した試験片支持枠の中に置いた。 $15 min$  後に試験体を取りだし、反転させて質量  $b_2 (mg)$  を測定した。透湿度は、(2-4) 式によって算出し、各布帛ごとに3点の平均値を求めた。

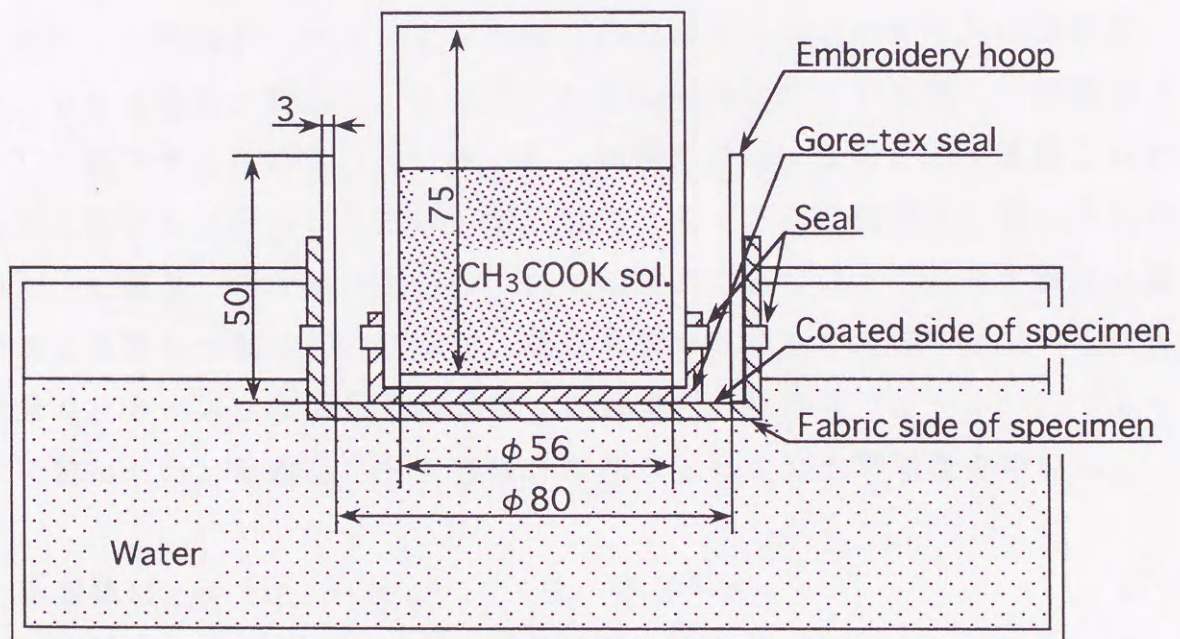
$$P_b = 40 \times (b_2 - b_1) / S_b \quad (2-4)$$

ここで  $P_b$  : 透湿度 ( $g/m^2 h$ ) ,  $S_b$  : 透湿面積 ( $cm^2$ )





a. Water vapor permeability cap for A-1 Method.



b. B-1 method

Fig. 2-1. JIS L 1099.



## 2. 2. 1 1 耐水圧の測定

J I S L 1 0 9 2 B 法（高水圧法）の静水圧法 [9] に準拠し、N O. 1 ~ 7 の各 P U / P V C 布帛について各 4 点ずつ測定を行った。また、無加工のナイロン布も N O. 0 として測定を行った。

各試験片を、高耐水圧用デジタル表示式耐水度テスター（山口科学産業社製）にセットし、ナイロン布面から  $20 \pm 2$  °C のイオン交換水を接触させた。加圧は、1 分間に  $1 \text{ kg f} / \text{cm}^2$  の割合で行い、試験片の樹脂加工表面側から 3 箇所水が出たときの水圧を測定し、各布帛ごとに 4 点の平均値を求めた。

## 2. 2. 1 2 結露値、吸水値の測定

結露抑制効果を表す結露値・吸水値には統一された試験法がなく、以下の方法を用い各 P U / P V C 布帛について 3 点ずつ測定した。

5 0 0 m l 円筒形ガラス容器（内径：6 c m）の外側に厚さ約 1 c m の発泡スチロールを巻き、 $40 \pm 1$  °C の水を口上端から 2 c m まで入れ密封後、1 0 °C、6 0 % R H、風量 0. 8 m / s の恒温恒湿器に 1 h 放置し、水温が  $30 \pm 1$  °C に低下する容器を測定に用いた。試験片には、あらかじめ直径 1 0 c m の円形に各 P U / P V C 布帛から切り取り、2 4 h その温湿下に置いたものを用いた。結露値、吸水値の測定は、口上端にこの P U / P V C 布帛試片の湿式樹脂加工表面を水面に向けてのせ、周りを留め具で止めた後 1 0 °C、6 0 % R H、風量 0. 8 m / s の恒温恒湿器に 1 h 放置し、以下の（2 - 4）、（2 - 5）式で算出した。結露値と吸水値は各布帛ごとに 3 点の平均値を用いた。

$$\text{結露値 } M_D = (m_1 - m_2) / (0.03^2 \pi) \quad (2-4)$$

$$\text{吸水値 } M_W = (m_2 - m_0) / (0.03^2 \pi) \quad (2-5)$$

ここに  $m_0$  は布帛試片の乾燥重量（1 2 0 °C で 1 0 m i n 間乾燥）を、 $m_1$  は上記実験直後の布帛試片の重量を、 $m_2$  は  $m_1$  測定直後布帛試片表面の結露水を濾紙で吸い取り除去後の重量を示す。

## 2. 2. 1 3 フラクタル次元の測定



フラクタル ( fractal ) とは、どんなに小さな部分も全体と相似な構造になっており、部分を見ても全体と同じだけの複雑さを持っているといった、自己相似性を有するような複雑な構造を総称したもの [ 10 ] で、典型的なフラクタル図形の例として Helge von Koch 曲線を図 2 - 2 に示す。

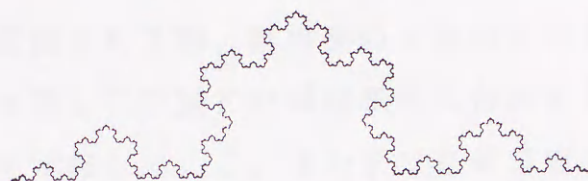


Fig. 2-2. Helge von Koch curve [ 11 ].

もちろん各 PU / PVC フィルムの断面構造は、 Helge von Koch 曲線のように部分と全体が全く相似形になっているのではなく、同じような複雑さを持った形に見えるといった統計的な意味での自己相似である。このフラクタル理論をもとにし、各 PU / PVC フィルムの断面構造をフラクタルと見なし、フラクタルを定量的に表す量として示されるフラクタル次元を算出することで、その細孔構造の数値化を行った。

NO. 1、NO. 5 の PU / PVC フィルムのフラクタル次元の測定は、次の方法で行った。まず NO. 1、NO. 5 の PU / PVC フィルムをカッターナイフで切り、その断面の SEM ( 島津製作所製 EMX - SM 7 ) 写真を撮影した。次に各 SEM 写真から各々 6 カ所を選び、一定の拡大係数により大きさを調整し、イメージスキャナを用いコンピュータに入力した。入力された断面画像は、画像処理する事で細孔構造を白と黒に 2 値化し 500 Pixel 角 [ 12 ] に分割した。更に分割した格子の一辺を  $d = 1$  としてすべての画像を標準化した際、 $d$  を 0.012 ~ 0.25 の範囲に置いて変更し 10 点の  $d$  を設定した。フラクタル次元は、これら 10 点の  $d$  をそれぞれ一辺とする正方形格子で画像を覆い、ボックスカウンティング法 [ 13 ] を用いる事により算出した。またその値は NO. 1、NO. 5 の PU / PVC フィルムごとに 6 点測定し、その平均値を求めた。



## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 PUとPVCの凝固価

PUとPVCの凝固価を表2-2に示す。PUとPVCは、凝固価において大きく異なる値を取った。凝固価は、その溶媒であるDMF濃度が低下し非溶媒濃度が増加した際の、ポリマーの凝固沈積速度を示したものであり、PU/PVC配合液が湿式凝固される際、凝固価の小さいPVCはそれが大きいPUに対しより早く凝固沈積し、DMFが凝固表面に抽出される際その表面方向に導かれ集中することを示唆している。またPVCが凝固沈積し表面方向に導かれる際は、生成したPVC粒子が核となり、次いでその周りにPUが付着しながら凝固沈積すると推定できる。

Table 2-2. Coagulation values (C.V.) of PU and PVC.

Polymer	Coagulation value (C.V.) (%water)
PU	9.85
PVC	3.41



### 2. 3. 2 XPSによるPU/PVC配合物の組成分析

各PU/PVCフィルムの湿式凝固膜表面 (Upper side) とガラス板から剥離させた湿式凝固膜裏面 (Back side) についてのXPSの測定結果を表2-3に示す。この測定結果に於けるNはPUにのみ、ClはPVCにのみ含まれるもので、このCl量の比較により湿式片面凝固時のPU/PVCフィルム断面に於けるPVCの分布を推定することができる。

図2-3に各PU/PVCフィルムのXPS測定結果より得られたCl量を表2-1のPVC量に対してプロットした。各PU/PVCフィルムはPVC量の増加とともにCl量も増加するが、湿式凝固膜裏面に対し表面の方がCl量が多く、湿式凝固膜表面方向により傾斜的にPVCが多く存在していると思われる。そのため、PU/PVC湿式片面凝固フィルムにおいてその表面方向が裏面に対してより疎水性になる、表面疎水、裏面親水という傾斜構造が形成されていると考えられる。

またこのことは表2-2に示したPUとPVCの凝固価の違いに起因していると考えられる。その結果XPSで分析した際の湿式凝固膜表面におけるCl量は、PVC量で約20%まではPVC量の増加に対応して増加する。しかしPVC量約20~40%前後では、湿式凝固膜最表面にPVCを核とし周りにPUが付着した凝固沈積物が飽和状態に近く配向した結果と考えられる微増加状態を形成し、同時に湿式凝固膜裏面では湿式凝固表面から裏面へのPU/PVC組成均一化が進んだ結果と考えられる湿式凝固膜裏面のCl量増加傾向が見られた。また更にPVC量が増加した時点では湿式凝固膜表面裏面のPU/PVC組成において均一化するであろうことを示唆している。言い換えれば、湿式凝固表面により傾斜的にPVCが多く存在した結果得られる表面疎水、裏面親水という傾斜構造は、PVC量約20%前後において最も顕著となることが分かった。



Table 2-3. Surface atomic concentration of one side coagulated PU/PVC films evaluated by XPS analysis.

Sample No.	Atomic concentration (%)		
	C	N	Cl
Upper side			
1	97.9	1.8	0.3
2	97.6	1.7	0.7
3	96.9	1.8	1.3
4	96.4	2.1	1.5
5	95.9	1.9	2.2
6	91.8	3.0	5.2
7	93.2	1.1	5.7
Back side			
1	97.9	2.0	0.1
2	97.3	2.3	0.4
3	97.3	2.0	0.7
4	96.7	2.5	0.8
5	95.6	2.7	1.7
6	97.4	1.6	1.0
7	93.5	1.7	4.8



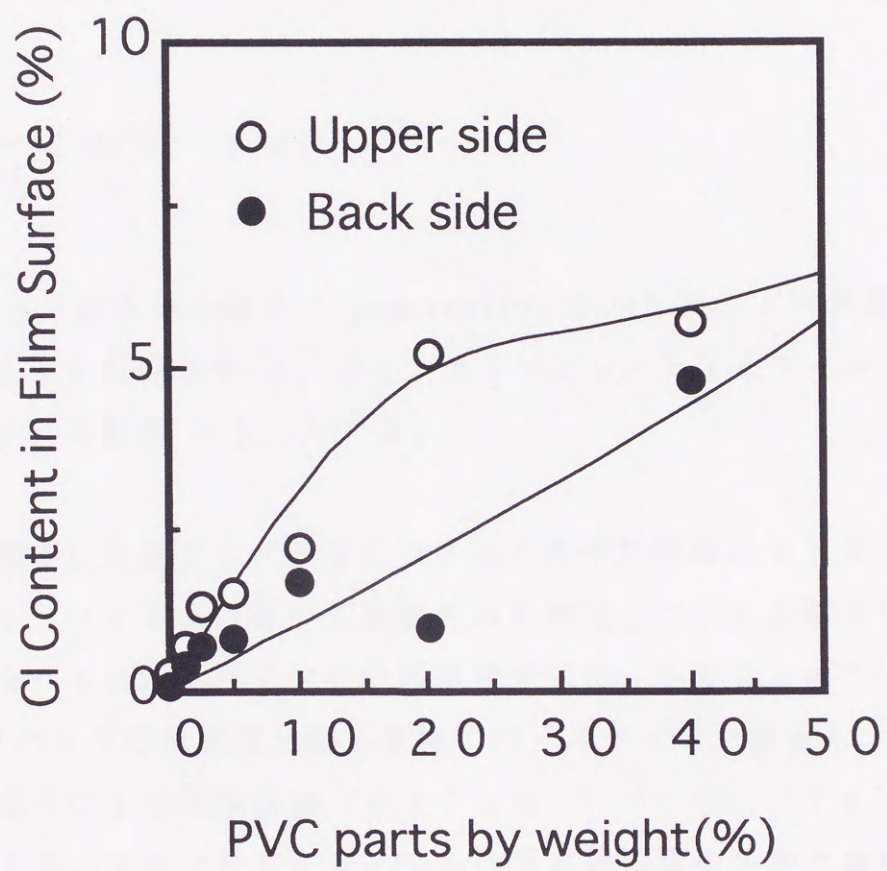


Fig. 2-3. Relationships between PVC parts by weight and Cl content in film surfaces.



### 2. 3. 3 FTIR-ATR、EDX分析によるPU/PVC配合物の組成解析

測定した各PU/PVCフィルムNo. 1～7の湿式凝固膜表面（Upper side）と、ガラス板側の湿式凝固膜裏面（Back side）についてのFTIR-ATRの測定結果を、図2-4に示す。

このFTIR-ATR測定条件下での分析深さは、（2-6）式より算出することが出来[14]、 $637\text{ cm}^{-1}$ バンドではほぼ $1.3\text{ }\mu\text{m}$ となる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1} [\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{-1/2} \quad (2-6)$$

ここで  $dp$  = 滲み込み深さ（penetration depth）、 $\lambda$  = 波長、 $n_1$  = プリズムKRS-5の屈折率 2.37、 $n_2$  = PU/PVCフィルムの屈折率 1.50、 $\theta$  = 入射角  $45^\circ$  とする。

この値は、測定した各PU/PVCフィルムの平均膜厚約 $450\text{ }\mu\text{m}$ に比べて遙かに小さく、フィルムの極めて表面のみを測定していると考えられる。

更に、図2-4に示したPVCの吸光度変化は、 $662\text{ cm}^{-1}$ バンドと $625\text{ cm}^{-1}$ バンドの吸光度を通る直線でベースラインを設定し、PVCのみに含まれるC-Clの伸縮振動（ $637\text{ cm}^{-1}$ バンド）[15]の吸光度を求める事により、PU/PVCフィルムの湿式凝固膜の表面と裏面それぞれについてグラフ化し、図2-5に示した。

その結果、湿式凝固膜の表面におけるPVCに固有のバンド（C-Cl伸縮振動）の吸光度は、裏面に比べPVC量の増加とともに大幅に増加し、PVC量の増加に伴い表面方向にPVCが集中する傾向を確認した。

さらにNo. 5のPU/PVCフィルムについてEDX分析を行い、PU/PVCフィルムに分散し含まれるTiに対するPVCに含まれるClの原子吸光度比を求めた結果、湿式凝固表面 0.91、湿式凝固裏面 0.65となり、先述のXPS分析、FTIR-ATR分析の結果と同様の傾向を示した。



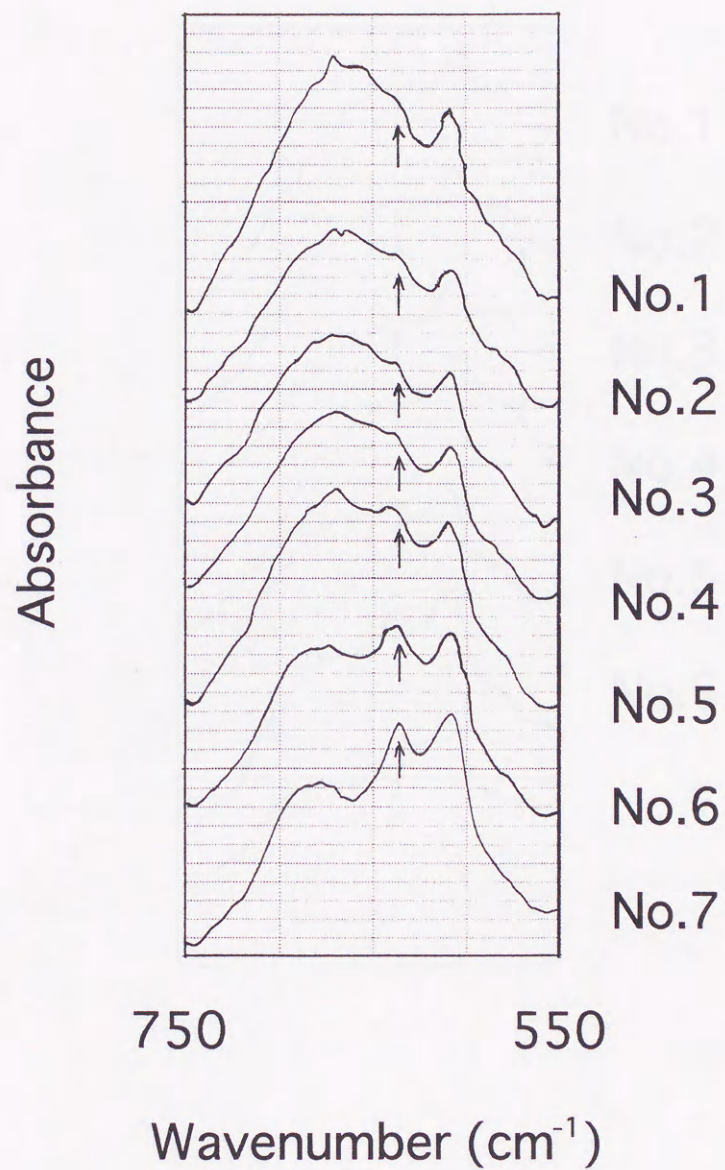


Fig. 2-4-a. FTIR-ATR spectra of the upper side surface of one side coagulated PU / PVC films.  
Arrows denote the absorbance of C-Cl stretching modes ( $637\text{cm}^{-1}$ ).



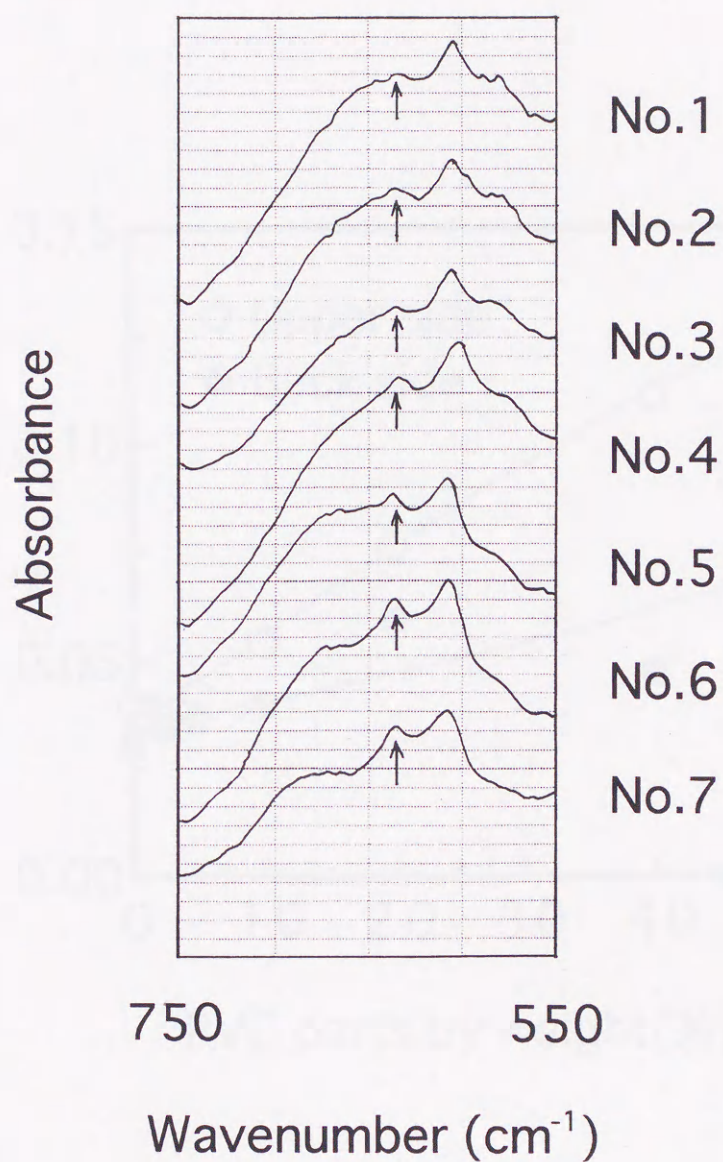


Fig. 2-4-b. FTIR-ATR spectra of the back side surface of one side coagulated PU / PVC films.  
Arrows denote the absorbance of C-Cl stretching modes ( $637\text{cm}^{-1}$ ).



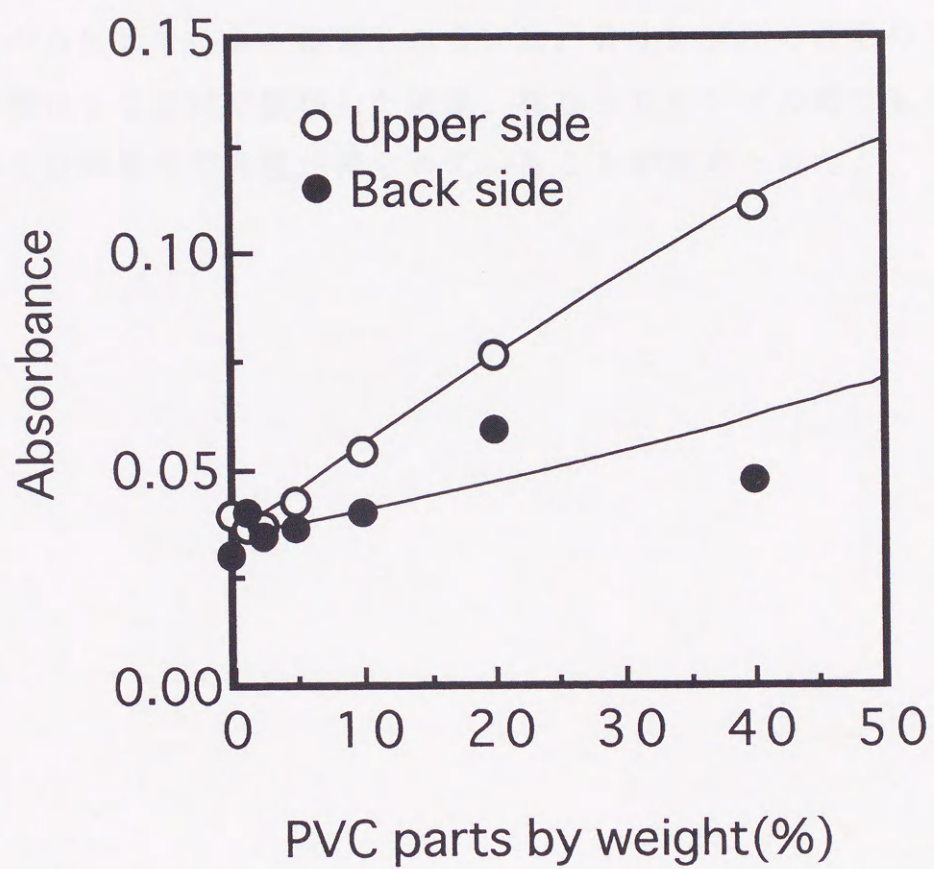


Fig. 2-5. FTIR-ATR absorbance of various one side coagulated PU/PVC films.



#### 2. 3. 4 湿式凝固フィルムの接触角

各PU/PVCの湿式凝固フィルムの表面と裏面の前進接触角の測定結果を図2-6に示す。PVC量の増加に伴い、表面側の水の接触角は大きく増加したが、裏面においては微増加傾向を示した。これらの結果は、先のXPSの測定結果と一致しており、湿式凝固表面方向に傾斜的により多くのPVCが存在することを示唆している。またPUのみで構成されたNO. 1において、表面と裏面方向界面の接触角に差が生じたが、これは湿式片面凝固フィルムの表面平滑性の差から生じていると推定される。尚、各サンプルの表面の平滑性、及び裏面の平滑性をSEMで観察した結果、異なったサンプル間でもそれぞれ同じ面については同等の平滑性が得られていることが認められた。



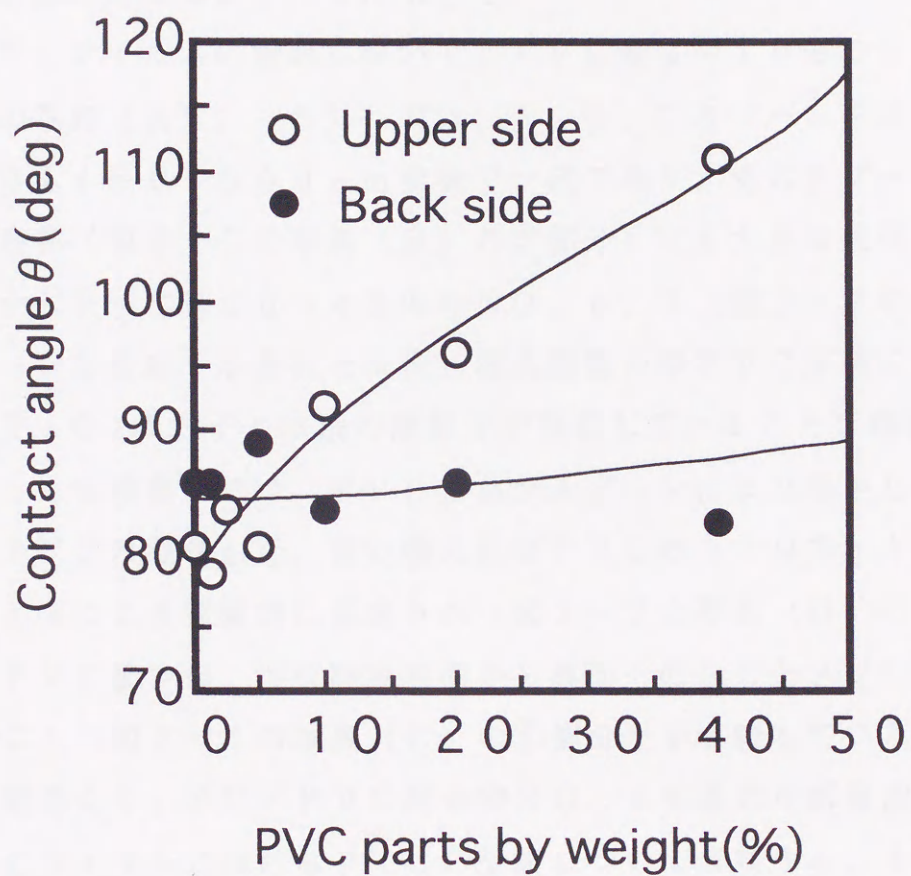


Fig. 2-6. Advancing contact angle of various one side coagulated PU/PVC films.



### 2. 3. 5 湿式凝固フィルム及び布帛断面の観察

#### (a) PU/PVCフィルムにおける断面構造

PU/PVCフィルムの断面のSEMによる写真を図2-7に、その断面構造の模式図を図2-8に示す。尚、図中上部が湿式凝固表面を示す。各PU/PVC湿式片面凝固フィルムの断面を図2-8中のA、B、C、Dの部分に分けて、A、B、C各部の割合を算出し表2-4に示した。また、フィルムの厚みに対するD部の比率も表2-4に示した。

PU/PVCフィルムの断面において、PVC量0~10%のNO. 1~5 (図2-7の写真(A)、(B))では、A、B、C各ゾーンの比に大差はなく全体の厚さも450~500 $\mu$ m前後で一定であり、更にBゾーンを形成する多孔セル自体(図2-7の写真(B)の③部分)にも大きな変化はみられなかった。しかしPVC量20~40%のNO. 6、7 (図2-7の写真(C))では、Bゾーンを形成する多孔セル内に湿式凝固の際PVCが核になっていると思われるTiO<sub>2</sub>微粒子とは別の微粒子が存在していることを確認した。即ちPVC量10%程度までは、PVC自体がAゾーンにより集中し、Aゾーン中でPUとPVCの混在した、言い換えればPVCのミクロネット構造がPVCの増加とともにより積極的に形成され(図2-7の写真(B)の②部分)、それ以上のPVC量では、湿式凝固表面から裏面へのPUとPVCの組成均一化が進んだこと(図2-7の写真(C)の④部分)を示唆している。

これらの結果より、PU/PVC配合物NO. 6を湿式片面凝固した際の、PU/PVCフィルムにおけるPVCの分布について考察する。まず先述のXPS等PU/PVCフィルムの最表面の分析結果から、PU/PVCフィルムは表面と裏面におけるPVC比率が異なっており、また片面のPVC量が0%でない事も分かった。換言すれば、PU/PVCフィルムの裏面に対し、表面にPVCが多く偏在している状態であることが分かった。

次にSEMによるPU/PVCフィルムの断面写真において、PVC比率がさらに増加したNO. 7を観察した結果、NO. 6まではほとんど確認できなかったPVCを中心とした微粒子の存在を、PU/PVCフィルム内部に見ることが出来、PVCがその分布において、湿式凝固フィルム表裏面方向に偏在し内部が疎になるのではなく、裏面から表面に向かって傾斜的に集中している



と推定できた。





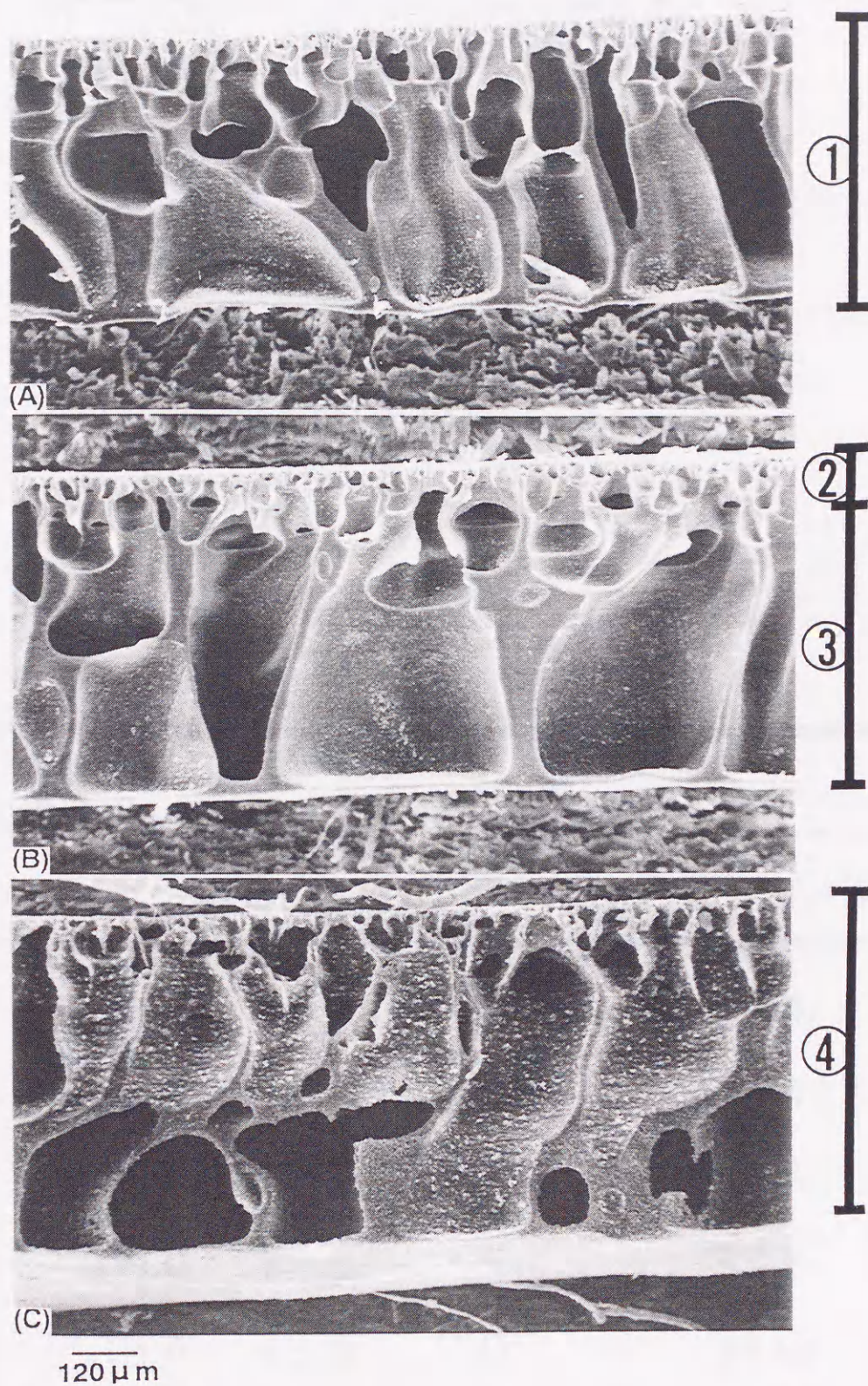


Fig. 2-7. SEM photographs of the membrane formed on the glass plate cross-sections :  
 ( A ) formed with the sample No . 1 ; ( B ) formed with the sample No . 5 ; and  
 ( C ) formed with the sample No . 7 .  
 ① : PU layer only , ② : PVC-rich region with micro-net , ③ : PU-rich region  
 with larger pores , ④ : PU/PVC blended layer .



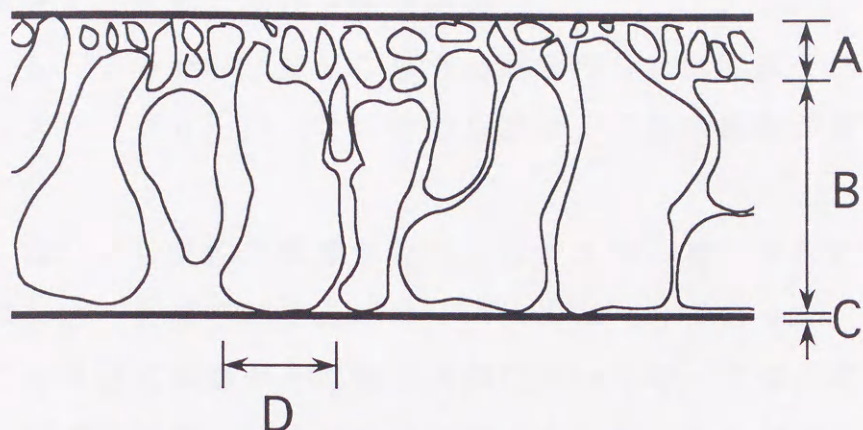


Fig. 2-8. Illustration of micro porous structures of one side coagulated PU/PVC films.

Table 2-4 Characteristics of micro porous structures of various one side coagulated PU/PVC films.

Sample No.	Zone			
	A (%)	B (%)	C (%)	$D \times 100 / (A+B+C)$
1	21.2	71.8	7.0	34.4
2	21.2	71.6	7.2	37.4
3	19.2	72.8	8.0	33.3
4	20.0	72.5	7.5	35.2
5	19.4	73.6	7.0	31.6
6	21.1	72.0	6.9	33.1
7	18.2	74.3	7.5	31.0



### (b) PU/PVC布帛における断面構造

NO. 1、5、7のPU/PVC布帛の断面のSEM写真を、図2-9に示した。写真(A)、(B)、(C)中のS部は、三角糸断面が見られるナイロン布である。

写真(A)は、PU単独で構成されたNO. 1から加工された布帛であり、多孔質層内において形成された孔のサイズはほぼ均一であった。この結果は、PUによって片面湿式凝固がその断面方向において均一に進んだ結果と考えられる。また、湿式凝固における初期段階で生成した、最も外側の極めて薄い密度の高い膜は、耐水性の付与に有効であると考えられる。

写真(B)は、PU/PVC配合物NO. 5を用いたコーティング布帛である。写真(B)の②部分は、マイクロネット構造を示しているが、写真(B)の③部分は、大きい多孔構造を持っている。PUとPVCとの親水性の差が、この傾斜構造を作ると考えられ、その生成メカニズムは以下のように考えられる。先述の場合と同様にPU/PVC配合物がコーティングされ、水の中に漬けられるとき、凝固価の小さいPVCは、PUよりも早く凝固し、その急速な凝固によってマイクロネット構造が生じる。その凝固過程において凝固したPVCは、そこから抽出されたDMFで覆われ、PUを溶解している水溶性のDMFが、そのPVCを水面側に移動する。そしてDMFを保持したPUは、水によるDMFの置換が緩慢に進行して皮膜下部に多孔層を形成する。この原理によって傾斜二層構造を形成し、この傾斜構造が原子種の偏りを起こしたと考えられる。

一方PU/PVC配合物NO. 7のような過剰なPVC濃度では、図2-9の写真(C)で示したようにマイクロネット構造を形成しなくなり、その構造はあたかもPU/PVC混合物から成る疎水性均一膜状のものである。



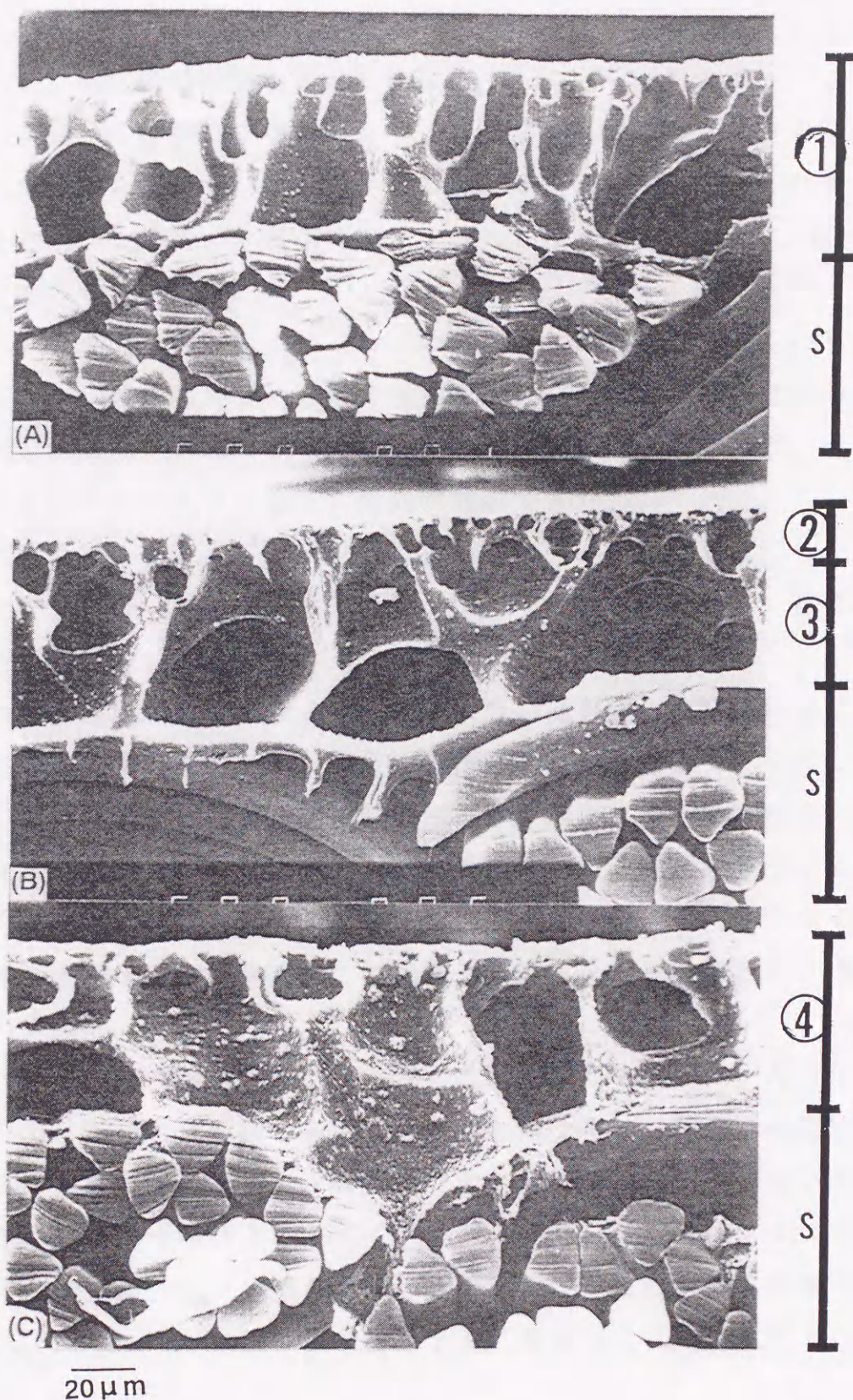


Fig. 2-9. SEM photographs of the coated plain weave nylon fabric cross-sections :  
 ( A ) coated with the sample No . 1 ; ( B ) coated with the sample No . 5 ; and  
 ( C ) coated with the sample No . 7 .  
 ① : PU layer only , ② : PVC-rich region with micro-net , ③ : PU-rich region  
 with larger pores , ④ : PU/PVC blended layer , s : nylon fabric layer as  
 the substrate.



### 2. 3. 6 湿式透湿性防水布帛の物性

各PU/PVC布帛の塗布量とA-1法で測定した透湿度、耐水圧、結露値、吸水値を表2-5に示す。また同時にNO. 0として測定を行った無加工のナイロン布のA-1法による透湿度は、 $15000\text{ g/m}^2\text{ 24 h}$ 、耐水圧は $0.055\text{ kg/cm}^2$ であった。

PU/PVC配合物のナイロン布への塗布量はほぼ一定であるにもかかわらず、NO. 1に対比してPVC量の増加したNO. 6は、透湿度が約20%上昇し、耐水圧が約30%低下した。しかし結露値は約80%低下、吸水値は約70%低下と非常に大きな低下の傾向が確認できた。

まず耐水性について見ると、PU単独のコーティングであるNO. 1は、無加工のナイロン布に対して耐水圧を約5倍に増加したが、PVC量の増加とともに低下傾向を示した。

各布帛の樹脂加工表面にある最も外側の薄い高密度の初期成膜層は、透湿防水性において重要な層であり、数多くの微細孔がNO. 1~7すべての布帛表面において観察でき、その一例を図2-10に示す。湿式凝固表面において $0.3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の直径を持った微細孔が確認できる。雨、霧雨、発汗による雨滴及び蒸気の直径は、それぞれ $2000\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.0004\text{ }\mu\text{m}$ であり[16]、発汗による蒸気はこの微細孔を通ることが出来るが、雨滴は通ることが出来ない。

図2-11に、多孔層内部のフィルム孔壁の断面を示した。A、Bともに、透湿性向上に有効と思われる数多くの微細孔がフィルム壁面に確認できる。しかし、PU単独であるNO. 1の微細孔は、最もPVC比率の高い混合配合液であるNO. 7の微細孔より小さく、孔径はPVC量が増加するにつれて小さくなった。この傾向は、各布帛における樹脂加工表面の初期成膜層の微細孔にも見られ、それ故に耐水圧、吸水値はPVC量増加に伴い、低下したと考えられる。

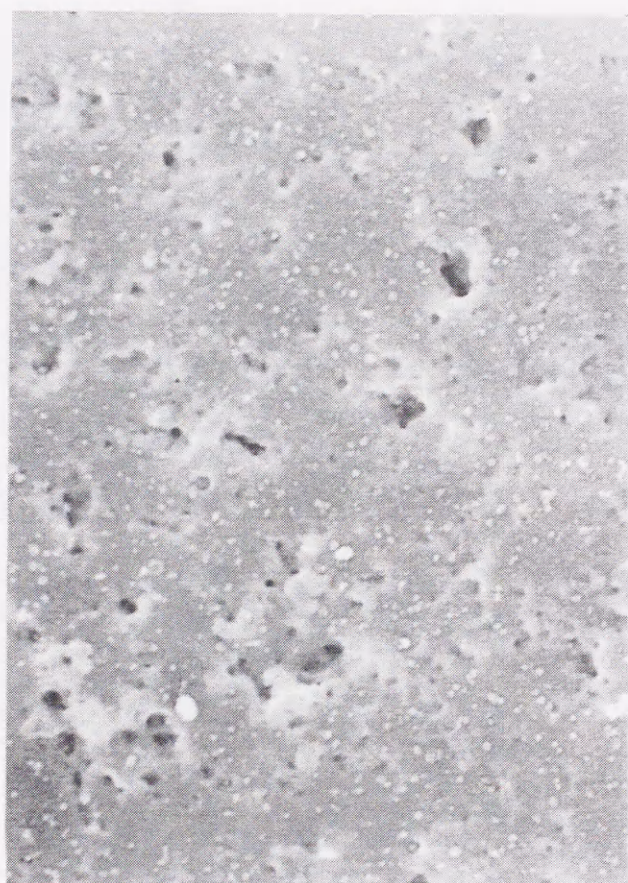
次に、結露値に関しては、NO. 6がもっともその値が小さく、NO. 7でむしろ上昇しており、PVC量がある一定量以上存在することにより、湿式樹脂加工表面にPVCが傾斜構造的に集中して形成した疎水性マイクロネット構造を有する多層布帛が、単に疎水性樹脂を疎水性繊維にコーティング加工した、



Table 2-5 Characteristics of PU/PVC coated fabrics.

Sample No.	Coating weight (g/m <sup>2</sup> ·dry)	Moisture permeability (g/m <sup>2</sup> ·24h)	Water proof (kgf/cm <sup>2</sup> )	Dewdrops coagulation (g/m <sup>2</sup> ·h)	Water absorption (g/m <sup>2</sup> ·h)
1	21.5	10450	0.258	21.34	5.10
2	21.5	10950	0.242	16.41	3.56
3	20.8	11000	0.213	14.64	3.09
4	21.3	11750	0.204	12.40	2.44
5	21.1	11850	0.192	8.61	1.86
6	20.9	12300	0.186	4.58	1.75
7	20.1	12200	0.185	6.91	1.72





$10\mu\text{m}$

Fig. 2-10. SEM photograph of the membrane surface of the nylon fabric coated with the sample No. 2 .



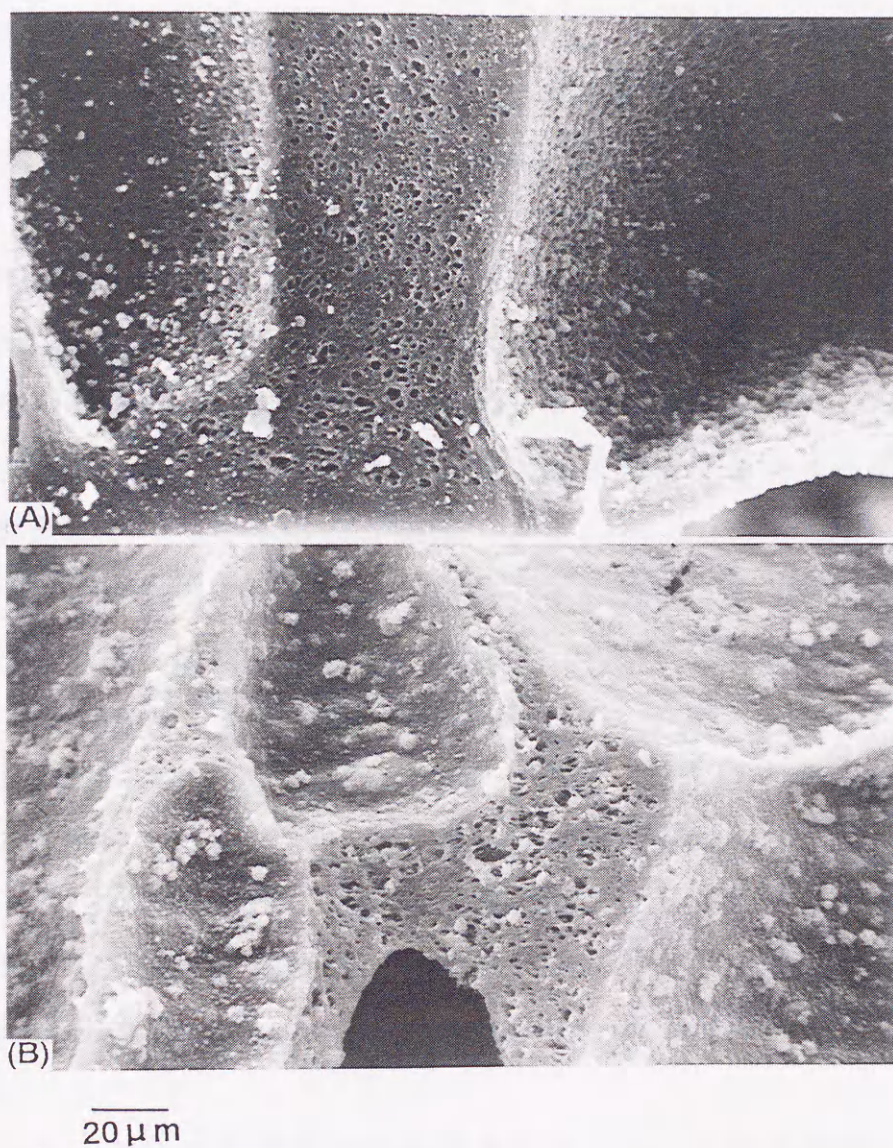


Fig. 2-11. SEM photographs of the membrane walls in the foot portion :  
( A ) formed with the sample No . 1 ; ( B ) formed with the sample No . 7 .



疎水性単一層布帛化の方向に進んだと考えられる。

これらのことは、先のP U / P V Cフィルム及び布帛の解析で明らかになった、湿式片面凝固時のP V Cの傾斜構造に起因していることを示唆しており、P U / P V C布帛の断面構造をその相対比較に於いて親水・疎水で表現すると、湿式樹脂加工表面はP V Cによる疎水性マイクロネットを形成し、湿式樹脂内部はP U比率が高く、より高い親水性を有した多孔体構造を形成し、外側のナイロン布は疎水性繊維であるから、疎水／親水／疎水の三層構造を形成していることを示唆している。同時に吸水値について考察すると、吸水値はP V C量の増加により低下しているが、これはP UとP V Cが相分離し湿式樹脂加工表面がP V C単独、内部がP U単独という単純な構造をとっているのではなく、傾斜構造的にP V Cが表面に集中した結果、P V Cが湿式樹脂加工内部にも少量存在し、疎水性であるP V Cが吸湿した水分の移動特性をより効果的にし、布帛自体の吸水値を下げているものと推定できる。

最後に透湿性、結露抑制性について考察する。S E Mの分析で明らかなように、多孔層の表面及び断面の微細孔の孔径は、P V C量が増加するにつれて大きくなった。この事がC a C l<sub>2</sub>の吸湿力をドライビングフォース ( driving force ) とし、気体の水即ち水蒸気の透過を測定した J I S L 1099 A-1法での透湿度の値を増加したと考えられる。それに対しJ I S L 1099 B-1法での透湿度は、多孔質層が吸収できる最大の水分、即ち液状の水を気化しながら透す、透湿度+吸湿度+吸水度を測定するものであり、結露抑制性を測定した結露値と極めて相関性のある透湿度測定方法とみなすことが出来る。

表2-6にB-1法での透湿度測定結果を示した。各配合組成における透湿度の変化は、先述の結露値の測定結果と同様にN O. 1~6で増加傾向を示し、N O. 6を頂点としN O. 7で少し低下した。これらの結果は、B-1法での透湿度のドライビングフォースが、C H<sub>3</sub> C O O Kの吸湿力+多孔質層の層構造 ( 疎水-親水-疎水 ) と考えると理解することが出来る。即ち、傾斜多孔質構造の形成が積極的に進んだN O. 1~6では、上述のドライビングフォースが有効に働き、N O. 7では多孔質層の構造が疎水均一膜状に変化した結果、ドライビングフォースがC H<sub>3</sub> C O O Kの吸湿力のみになったと見なすことが



Table 2-6. Moisture permeability measured by B-1 method.

Sample No.	Moisture permeability (g/m <sup>2</sup> ·24h)
1	16800
2	17100
3	17750
4	18000
5	18300
6	19550
7	18400



出来る。

一方 GORE-TEX ファブリック（第1世代）の場合、その構造は疎水性膜状であるが、B-1法による透湿度で、 $46300 \text{ g/m}^2 24 \text{ h}$ を得ることが可能である[8]。この事はその多孔フィルム中の孔数がコーティング布帛とは大幅に異なることで説明できる。円管流動の Hagen-Poiseuille の式から導き出された(2-7)式を用い、その多孔層内の孔数を模式的に均一な円管の集合体と見なし算出した[17]。

$$Q = (\pi \cdot d^4 \cdot \rho \cdot n \cdot \Delta P) / (11.115 \times L) \quad (2-7)$$

ここで  $Q$  = 透湿量、 $\Delta P$  = 試料の両サイドの水蒸気分圧差、 $d$  = 細孔の口径、 $n$  = 細孔の個数、 $L$  = 皮膜の厚さ、 $\rho$  = 飽和蒸気密度とし、 $Re$ （レイノルズ数）は充分小さく層流とする。

今、着用している透湿性防水布帛の身体側を  $34^\circ\text{C}$ 、 $90\% \text{ RH}$ （ $35.91 \text{ mmHg}$ ）、外気側を  $20^\circ\text{C}$ 、 $80\% \text{ RH}$ （ $14.03 \text{ mmHg}$ ）とすると、GORE-TEX ファブリックの場合は、 $\Delta P = 21.88 \text{ mmHg}$ 、 $24 \text{ h}$ 当たりのA-1法での透湿度  $Q = 15000 \text{ g/m}^2 24 \text{ h}$  [18]、 $L = 20 \mu\text{m}$ 、 $d = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $\rho = 0.017 \text{ kg/m}^3$ として計算した結果、その孔数は約17億8千個/ $\text{cm}^2$ となった。またNO. 6のPU/PVC布帛の場合は、 $\Delta P = 21.88 \text{ mmHg}$ 、 $24 \text{ h}$ 当たりのA-1法での透湿度  $Q = 11808 \text{ g/m}^2 24 \text{ h}$ 、 $L = 52 \mu\text{m}$ 、 $d = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $\rho = 0.017 \text{ kg/m}^3$ として計算した結果、その孔数は約7億2千個/ $\text{cm}^2$ となりGORE-TEX ファブリックの約40%の孔数となった。この孔数の差により GORE-TEX ファブリックの場合は、疎水膜であるにも関わらずB-1法での透湿度が高いと考えられる。又同時に、疎水化処理と親水化処理を低温プラズマにより行ったナイロン布とPET布について透湿速度を比較した際、最も初期の透湿速度は同等であるが、経過時間とともに親水化処理では透湿速度がその繊維内吸水及びそれによる繊維表面の温度低下により低下するが、疎水化処理繊維では、透湿速度の低下が小さいとの報告[19]もあり、これらの相乗効果に



より GORE-TEXファブリックは、高透湿機能を有していると推定できる。

従ってPU/PVCによる三層構造布帛は、PU/PVC混合物によりその多孔構造が変化し、透湿度、結露抑制機能が向上しただけでなく、最も良好なNO. 6で示した傾斜三層構造（疎水－親水－疎水）もその性能向上に有効であると考えられる。この傾斜三層構造布帛の働きを詳述すると、衣服になった際、皮膚に接する最も内側の樹脂加工最表面層は、疎水性PVCが集中する事で水蒸気透過速度の低下の少ない疎水性マイクロネットを形成した、水分の導水層として働く部分である。次いで中央部の親水性PU多孔質層は、吸湿吸水性に優れた吸水層として働き、外気と接する最も外側の疎水性ナイロン布は、拡散層として働いていると考えられる。この効果が、B-1法による透湿度を向上させ、結露値も低減し、結露抑制機能を発現させていると考えることが出来る。

### 2. 3. 7 湿式凝固フィルムの断面構造とフラクタル次元

コンピューターによる画像処理を行い、500 Pixel角に分割したNO. 1とNO. 5のPU/PVCフィルムの模式的な細孔断面構造を、図2-12に示す。これらの模式的な細孔断面構造は、マンデルブロのランダムトレマフラクタル[20]に類似したフラクタル構造と考える事が出来、画像の外観差、即ち細孔構造をフラクタル次元により数値化する事を試みた。ランダムトレマフラクタルに相当する実際のフラクタル構造には不完全なものが多く、細孔断面構造の記述に用いるフラクタル次元の算出には、ボックスカウンティング法により得られるボックスカウンティング次元(DB)を用いた。またボックスカウンティング法には、図2-13に示したような等価な5種の手法があり、このうち今回は(iii)を用いた。

その算出原理を以下に記す。まず間隔dの格子によって2値化した断面画像を覆い、一辺がdの正方形に分割する。そしてその画像において少しでも細孔構造を含む正方形の個数を数え上げ、それをN(d)とする[21]。dをいろいろ変化させたとき、dとN(d)の間に(2-8)式の関係が成り立ち、dとN(d)を両対数グラフにプロットした際、各データが直線上に並ぶことで得られるこのグラフの傾きaがDB値として算出できる[10]。



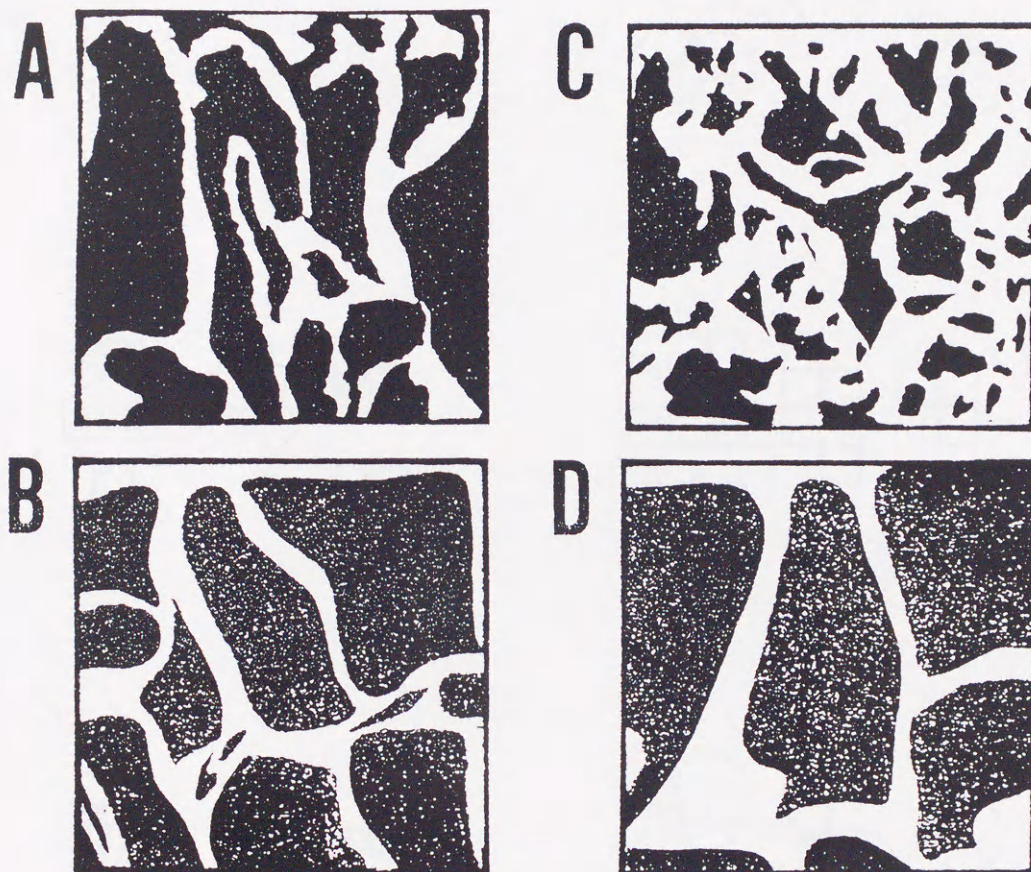


Fig. 2-12. Local region examples of fractally structured microporous cross-section of the membrane after binaryzation and square cutting in the image analyzer. The black areas are the pore areas and the box-counting dimensions were estimated for these areas. A : water side of the sample No . 1 , B : glass side of the sample No . 1 , C : water side of the sample No . 5 , D : glass side of the sample No . 5 .



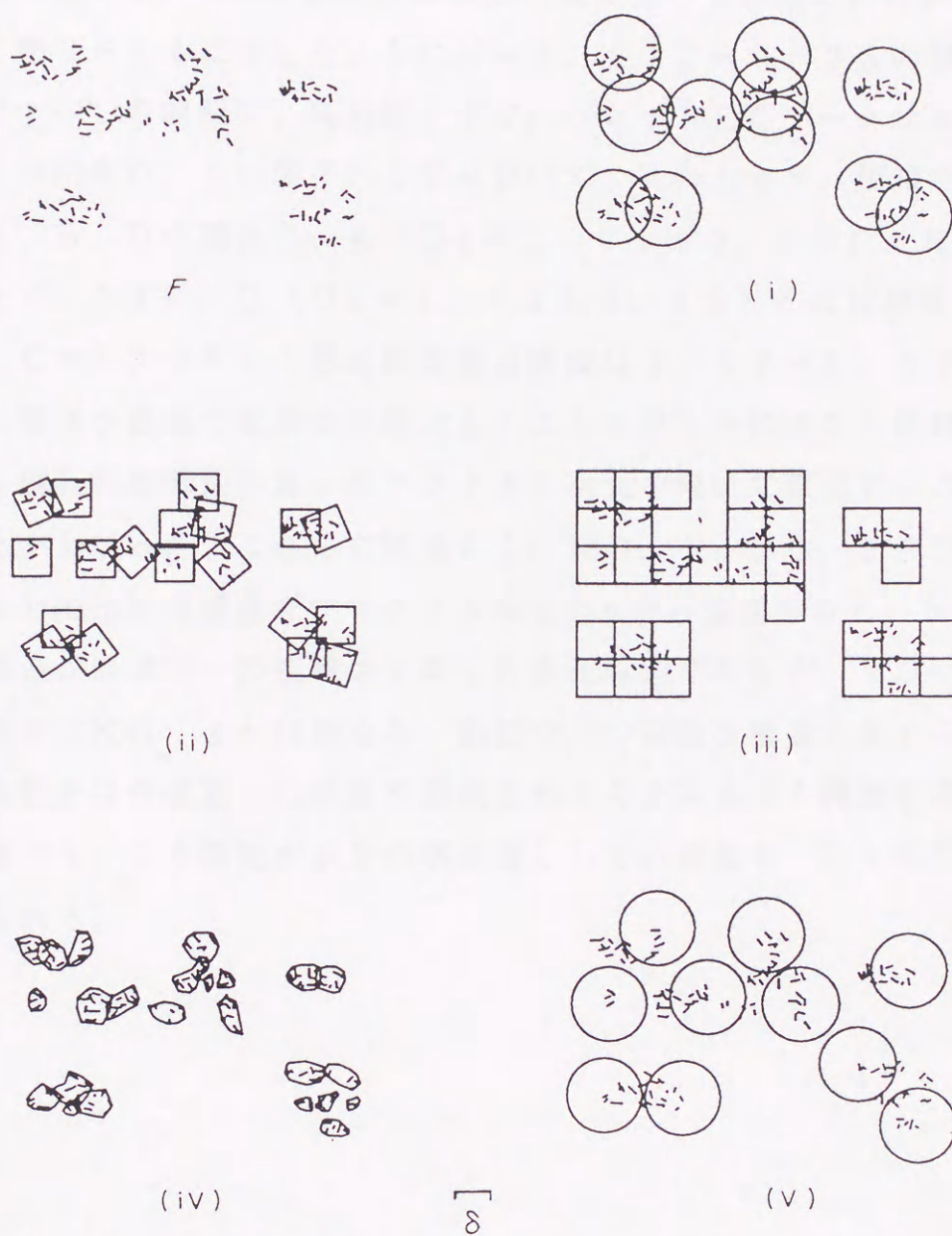


Fig. 2-13. Five ways of finding the box dimension of  $F$  : ( i ) the least number of closed balls of radius  $\delta$  that cover  $F$  ; ( ii ) the least number of cubes of side  $\delta$  that cover  $F$  ; ( iii ) the number of  $\delta$ -mesh cubes that intersect  $F$  ; ( iv ) the least number of sets of diameter at most  $\delta$  that cover  $F$  ; ( v ) the greatest of disjoint balls of radius  $\delta$  with centers in  $F$ .



$$N(d) \propto d^{-D_B}$$

(2-8)

この原理に基づき、 $D_B$ の算出は画像分析機を用いて自動的に計算した。その結果、図2-14に示したように $d = 0.012 \sim 0.25$ の標準化したほとんどすべての範囲で、両対数グラフにプロットしたデータは直線的一致を得ることが出来た。また図2-12において、孔の大きさ、複雑さが互いに似ているA、B、Dの画像は、A( $D_B = 1.71 \pm 0.03$ )、B( $D_B = 1.72 \pm 0.03$ )、D( $D_B = 1.73 \pm 0.05$ )とほぼ同等の $D_B$ を示したが、Cのマイクロネット模式断面構造画像は $1.57 \pm 0.02$ の $D_B$ を示し、その構造が複雑で微細な状態であることを明らかにすると同時に、湿式凝固による細孔断面構造の違いをフラクタル次元を用いて表現することが可能であることがわかった。これらの結果から、NO. 1、NO. 5のPU/PVCフィルムの細孔断面構造をフラクタル次元 $D_B$ から整理すると、NO. 1は、その断面構造がほぼ同一の複雑さを有した多孔構造であるが、NO. 5は、湿式凝固最表面にNO. 1とは異なる、微細でかつ複雑な構造を有する疎水性PVCと親水性PUの混在した状態で形成されるマイクロネット構造を有していることが確認でき、この構造が水分の導水層としての効果を、より有効にしていると考えられる。



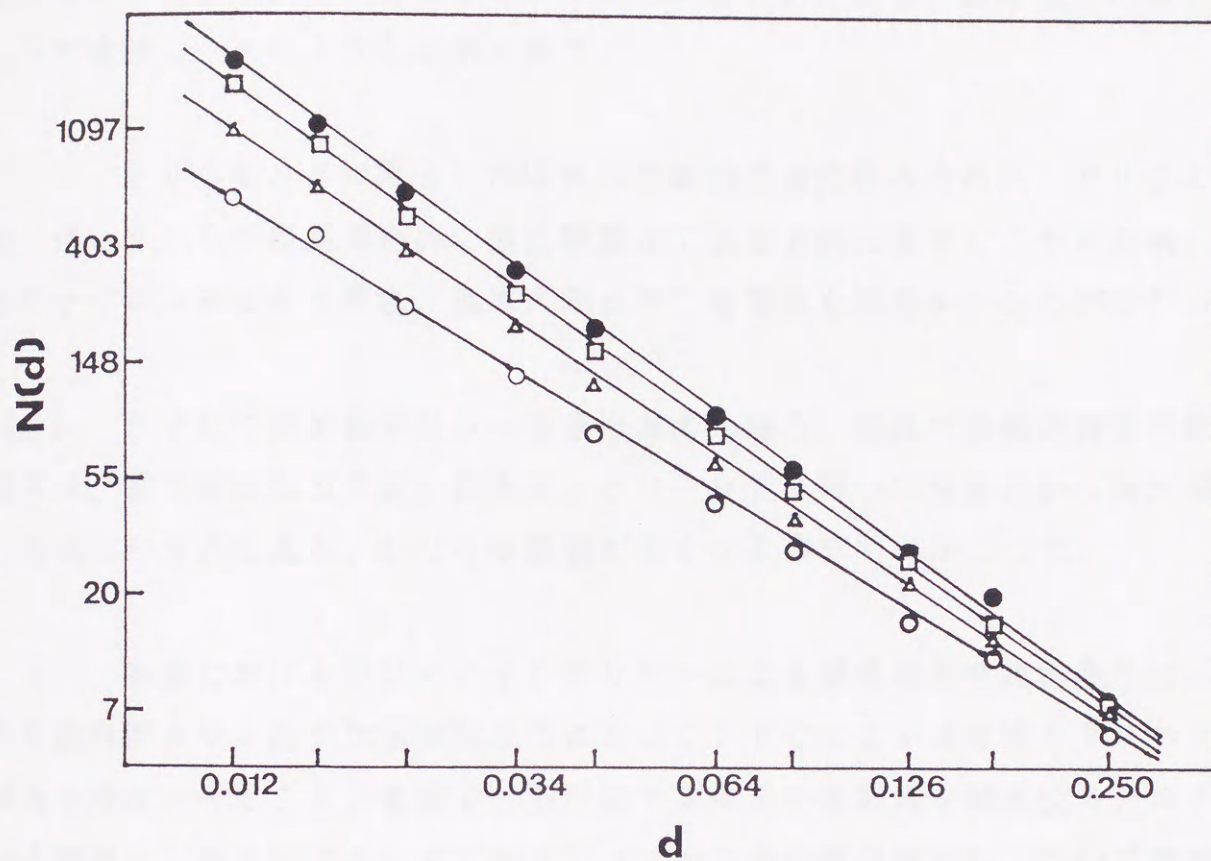


Fig. 2-14. Double logarithmic diagram for estimating the box-counting dimensions ( $D_B$ ) of the pore fractal:  $N(d)$  = number of grid boxes,  $d$  = side lengths of grid which normalized with respect to the maximum size. (○) water side of the sample No. 5 [ $D_B = 1.55$ ], (●) glass side of the sample No. 5 [ $D_B = 1.78$ ], (△) water side of the sample No. 1 [ $D_B = 1.72$ ], and (□) glass side of the sample No. 1 [ $D_B = 1.75$ ].



## 2. 4 結 論

ポリエステル系ウレタン樹脂 (P U) とポリ塩化ビニル樹脂 (P V C) 混合物を撥水処理したナイロン布へ湿式凝固法により成膜した湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製し、その布帛断面構造の解析を行い、水分移動特性との関係について検討し、次のような結果を得た。

(1) P V CをP Uに混合した湿式片面凝固透湿性防水布帛は、P V Cの増加に伴いP V Cが傾斜構造的に湿式樹脂加工表面方向に集中し、その結果、基材のナイロン布を含め疎水／親水／疎水の三層構造を形成することが分かった。

(2) P V Cの添加量がある一定量を越えた場合、湿式片面凝固透湿性防水布帛は、湿式樹脂加工表面に疎水性ミクロネットを持つ三層構造から疎水性単一構造化の方向に進み、むしろ結露値が高くなる事を明らかにした。

(3) 本章におけるP U／P V Cポリマーによる湿式透湿性防水布帛は、着用時皮膚側となる湿式加工樹脂表面においてP V Cによる疎水性ミクロネット構造を存在させることが重要で、発汗等で発生した水蒸気を疎水性ミクロネットの間隙から親水性であるP Uがポンプアップ的に吸湿吸水し、次いで移動させ、疎水性繊維により拡散乾燥するという水分の移動特性が良好な透湿性防水布帛となりうることを示し、着用快適感に関連する一つの機能として上げられる、高度な吸放湿機能を有したスポーツウェア等に適した布帛を開発できる可能性を見いだした。

(4) 湿式凝固法による細孔断面構造を数値化する試みとして、P V CをP Uに混合した湿式片面凝固フィルムの細孔断面写真を、細孔部と孔壁部とに分け、細孔部のフラクタル次元をボックスカウンティング法により算出した。その結果、疎水性ミクロネット部は、他の細孔部と異なった複雑で微細な状態であることを示す、水分移動特性と相関性のある値を得ることが出来、湿式凝固による細孔断面構造の違いをフラクタル次元を用いて表現できる可能性を見い



だした。



## 文 献

1. 福島 修, 斉藤吉民; 高分子論文集, 39, 543 (1982)
2. 福島 修, 斉藤吉民; 高分子論文集, 39, 535 (1982)
3. 中山陽一, 石谷 炯; PETROTECH, 12, 310 (1989)
4. M. J. Hearn, B. D. Ratner, D. Briggs; Macromolecules, 21, 2950 (1988)
5. 山本勝彦, 石谷 炯; PETROTECH, 12, 145 (1989)
6. 松本恒隆, 柏 好一; 高分子化学, 17, 509 (1960)
7. JIS L 1099; 繊維製品の透湿度試験方法 (1993)
8. 藤井富美子, 皆川 基, 福本律子, 奥山春彦; 繊消誌, 24, 248 (1983)
9. JIS L 1092; 繊維製品の防水性試験方法 (1986)
10. 高安秀樹; フラクタル, 朝倉書店 (1986)
11. 高安秀樹; トライボロジスト, 40, 527 (1995)
12. B. H. Kaye, A Random Walk Through Fractal Dimensions, 2nd Ed., VCH, Weinheim, Germany p. 18 (1994)
13. Y. Muraoka, K. Inoue, H. Tagaya, K. Nishizawa; Text. Res. J., 65, 454 (1995)
14. 錦田晃一, 岩本冷吉; 赤外法による材料分析, 講談社サイエンティフィク (1986)
15. 堀口 博; 赤外吸光図説総覧, 三共出版 (1973)
16. S. Baxter; J. Textile Institute, 36, T-67 (1945)
17. 田川高司; 染色研究, 28, 16 (1984)
18. ジャパン ゴアテックス; This Is Gore-tex (1994)
19. 安田 武, 浜田由美; 繊消誌, 29, 189 (1988)
20. B. B. Mandelbrot; The Fractal Geometry of Nature, W. H. Freeman & Co., NY, 306 (1977)
21. K. Falconer; Fractal Geometry, John Wiley & Sons, Chichester, England (1990)



### 第3章 ポリエステル系ウレタン樹脂とポリテトラメチレンエーテル／ポリエステル共重合系ウレタン樹脂による傾斜構造皮膜の形成とその構造が水分移動特性に及ぼす影響

#### 3.1 緒言

第2章では積極的な水分移動を可能とする透湿性防水布帛として、ポリエステル系ウレタン樹脂（PU）とポリ塩化ビニル樹脂（PVC）から成る配合物を、ナイロン布上に湿式凝固法により加工することで、第1章で述べた理想モデルである皮膚側が疎水性ネット状、中間が親水性多孔体、外側が疎水性ナイロン布から成る傾斜三層断面構造を現実化した。その結果、高透湿性能と耐水性能のみ成らず結露防止性能を付与することによって、着用時の不快感の原因〔1〕の一つになる、発汗した皮膚の上の多量の汗を速やかに移動し、着用快適性を向上させ得る可能性を見いだした。

本章では、上記のような理想モデルの実現に対し、湿式凝固法による透湿性防水布帛にその親水度の相対比較に於いて親水性を示すポリマーとしてPU、疎水性を示すポリマーとして第2章で用いたPVCよりPUに化学構造が近いポリテトラメチレンエーテル／ポリエステル共重合系ウレタン樹脂（PTGPU）を用い、その混合比及びPTGPUの分子量を変化させた際の傾斜三層断面構造の生成およびその水分移動特性との関係について検討した。

#### 3.2 実験

##### 3.2.1 PUとPTGPUから成る配合物（PU／PTGPU配合物）の調製

PU溶液の合成：攪拌機をつけた3ℓの四つ口フラスコにポリエチレンブチレンアジペートグリコール（平均分子量4000、エチレン／ブチレン＝50／50重量％：大日本インキ化学工業社製）420.0g（0.105mol）、エチレングリコール（EG：三菱化学社製）36.9g（0.595mol）、



4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI : 日本ポリウレタン工業社製) 175.0 g (0.7 mol)、及びN,N-ジメチルホルムアミド (DMF : 日東化学工業社製) 806.7 gを加え、窒素気流下において約70℃で混合する。重合が進み溶液粘度の上昇とともにDMFを加え、最終溶液の固形分濃度を22重量%、粘度を98 Pa·s (30℃)に調整し、メタノールによって反応を停止した。

PTGPU-1~4溶液の合成: PTGPU-1~4溶液は最終粘度が異なる以外は全く同様であるので、PTGPU-1溶液を例に詳述する。

PTGPU-1溶液の合成: 攪拌機をつけた1ℓの四つ口フラスコにポリエチレンブチレンアジペートグリコール (平均分子量2000、エチレン/ブチレン=50/50重量% : 大日本インキ化学工業社製) 75.0 g (0.0375 mol)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (平均分子量2000、三菱化成工業社製) 75.0 g (0.0375 mol)、EG 7.75 g (0.125 mol)、MDI 50.0 g (0.2 mol)、及びDMF 312.6 gを加え、窒素気流下において約70℃で混合する。重合が進み溶液粘度の上昇とともにDMFを加え、最終溶液の固形分濃度を30重量%、粘度を6 Pa·s (30℃)に調整し、メタノールによって反応を停止した。

同様にしてPTGPU-2、3、4では各々16、33、89 Pa·s (30℃)に調整し反応を停止した。

白色トナーの調製: 第2章と同配合で行なった。

このようにして得られたPU溶液、PTGPU-1~4溶液、及び白色トナーを、表3-1に示したPUとPTGPU-1~4の比率及びPUとPTGPU-1~4の合計量を100として、それに対する一定のTiO<sub>2</sub>とDMFの割合で均一に攪拌混合し、PU/PTGPU配合物とした。

なお、使用原料はいずれも精製せずそのまま用いた。



Table 3-1. Composition of PU/PTGPU compounds ( in weight ).

Sample No.	Composition(%)					TiO <sub>2</sub>	DMF
	PU	PTGPU					
		1	2	3	4		
1	100.0	—	—	—	—	10.0	612.8
2	90.0	10.0	—	—	—	10.0	612.8
3	70.0	30.0	—	—	—	10.0	612.8
4	60.0	40.0	—	—	—	10.0	612.8
5	50.0	50.0	—	—	—	10.0	612.8
6	90.0	—	10.0	—	—	10.0	612.8
7	70.0	—	30.0	—	—	10.0	612.8
8	60.0	—	40.0	—	—	10.0	612.8
9	50.0	—	50.0	—	—	10.0	612.8
10	90.0	—	—	10.0	—	10.0	612.8
11	70.0	—	—	30.0	—	10.0	612.8
12	60.0	—	—	40.0	—	10.0	612.8
13	50.0	—	—	50.0	—	10.0	612.8
14	90.0	—	—	—	10.0	10.0	612.8
15	70.0	—	—	—	30.0	10.0	612.8
16	60.0	—	—	—	40.0	10.0	612.8
17	50.0	—	—	—	50.0	10.0	612.8



### 3. 2. 2 GPCによる分子量及び分子量分布の測定

PU、PTGPUの分子量及び分子量分布の測定には、高速液体クロマトグラフ（島津製作所製 クロマトパックC-R4A、送液ユニットLC-6A、示差屈折計検出器RID-6A、カラムオーブンCTO-6A）、スチレン・ジビニルベンゼン系カラム（昭和電気社製 Shodex GPC AD-804/S、AD-80M/S）を用い、移動相にDMF、濃度0.2重量%の条件で測定した。

### 3. 2. 3 凝固価（C. V.）の測定

PU及びPTGPUの凝固価（C. V.）を第2章と同様の方法で測定し、3回の平均値を算出した。

### 3. 2. 4 湿式凝固法による片面凝固フィルム及び透湿性防水布帛の作成

第2章と同様に、ガラス板及びフッ素系撥水剤で撥水处理を施したナイロン平織物上で、湿式片面凝固の完了を視感判定により確認し、表3-1のPU/PTGPU配合物NO. 1~17から17種のPU/PTGPUフィルム（平均膜厚約450  $\mu\text{m}$ ）及びPU/PTGPU布帛（平均布帛厚約170  $\mu\text{m}$ ）を得た。

### 3. 2. 5 FTIR-ATRスペクトルの測定

FTIR-ATRスペクトルの測定は、各PU/PTGPUフィルムの表面と裏面について実施した。フーリエ変換赤外分光光度計（島津製作所製 FTIR-8100A）、全反射測定付属装置（島津製作所製 ATR-8000）、及びKRS-5プリズムを用い、入射角45°で4600~400  $\text{cm}^{-1}$ 間を4  $\text{cm}^{-1}$ ごとに100回スキャンし測定した。

尚、測定時には、各PU/PTGPUフィルムの吸収強度が変化しないようにKRS-5プリズムへの圧着に注意した。

### 3. 2. 6 接触角の測定

PU/PTGPUフィルムの表面側の前進接触角の測定を、NO. 1~5、



NO. 9 ~ 12 の 9 種類の試料について第 2 章と同様に行った。

### 3. 2. 7 フラクタル次元の測定

各 PU / PTG PU フィルムの断面構造は、部分と全体が全く相似形になっているのではないが、同じような複雑さを持った形に見えるといった統計的な意味では自己相似性を有している。そこで、自己相似性を有するような複雑な構造を総称したフラクタル理論をもとにし、各 PU / PTG PU フィルムの断面構造をフラクタルと見なし、フラクタルを定量的に表す量として示されるフラクタル次元を算出することで、その細孔構造の数値化を行った [2, 3]。

各 PU / PTG PU フィルムのフラクタル次元の測定は、次の方法で行った。まず各 PU / PTG PU フィルムをカッターナイフで切り、その断面の SEM (島津製作所製 EMX-SM7) 写真を撮影した。次に一定の拡大係数により大きさを調整した SEM 写真を、イメージスキャナを用いコンピュータに入力し、空孔輪郭線のみを画像処理する事で残した。空孔輪郭の最長末端間距離を  $L$  とし、 $L = 1$  に標準化して、 $0.2L$  から  $0.03L$  までの間で、長さを 6 点取り、それらの長さをそれぞれ一辺とする正方形方眼で図形を被覆し、第 2 章でも用いたボックスカウンティング法 [4, 5] を適用した。各フィルムから 5 枚の図形を選んで測定し、その平均値を次元 (DB) とした。

### 3. 2. 8 透湿度及び耐水圧の測定

第 2 章と同様に、透湿度は JIS L 1099 A-1 法、B-1 法 [6] に、耐水圧は JIS L 1092 B 法 (高水圧法) の静水圧法 [7] に準拠し、各 PU / PTG PU 布帛について測定した。

### 3. 2. 9 結露値、吸水値の測定

各 PU / PTG PU 布帛について第 2 章と同様に測定した。また結露値は、PU と PTG PU の比率を 80 : 20 に変更し同様の操作で作製した PU / PTG PU 布帛も追加し測定した。

## 3. 3 結果と考察



### 3. 3. 1 PU、PTGPU配合物の合成

合成したPU及びPTGPUの固形分濃度、粘度、GPCで測定した分子量と分子量分布、及び凝固価を表3-2及び図3-1に示す。PTGPU-1からPTGPU-4へと、固形分濃度はほぼ一定であるが、粘度は高くなり、分子量は増加し、分子量分布も広くなる傾向が見られた。しかし、凝固価は低下傾向を示した。また、ポリエステル系ポリウレタン樹脂であるPUに比べて、ポリテトラメチレンエーテル／ポリエステル共重合系ポリウレタン樹脂であるPTGPUは、その分子量が小さいにも関わらず低い凝固価を示した。これらの事は、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの疎水性に起因していると考えられる[8]。参考のために表3-3にポリウレタン濃度10%DMF溶液100gに非溶剤(水)を滴下し、ポリウレタンを沈殿させるのに要する非溶剤のモル数で定義した福島らの方法[8]によるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの凝固価を示す。

以上の事からPU／PTGPU配合物を湿式凝固した際には、親水度の相对比较において、疎水性であり凝固価の小さいPTGPUが、親水性であり凝固価の大きいPUに比べてより早く凝固沈積すると推測でき、PTGPU-1～4においては、分子量が大きくなるほどDMFに対する溶解度が低下し早く凝固沈積すると推測できる。



Table 3-2. Preparation of PU, PTGPU.

Polymer	Solid content (%)	Viscosity at 30°C (Pa · s)	Mn	Mw/Mn	C.V. (%water)
PU	22.0	98.0	296000	2.0	9.89
PTGPU-1	29.9	6.0	115000	1.6	7.79
PTGPU-2	30.0	16.0	137000	1.6	7.62
PTGPU-3	29.9	33.0	152000	1.7	7.56
PTGPU-4	30.1	89.0	174000	1.8	7.33



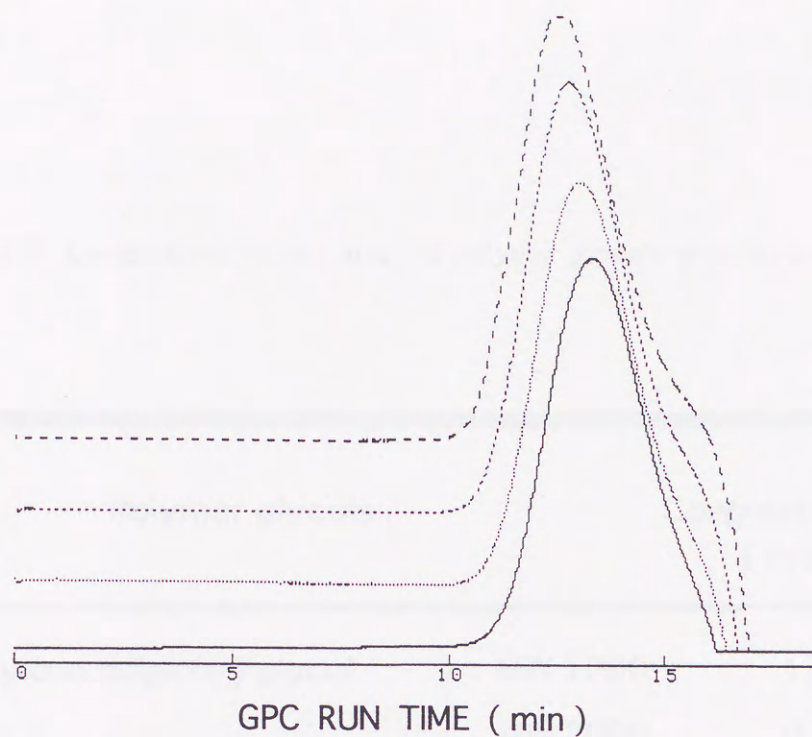


Fig. 3-1-a. GPC patterns of polyurethanes : ——— , PTGPU-1 ; ······ , PTGPU-2 ;  
 - · - · - · , PTGPU-3 ; - - - - , PTGPU-4.

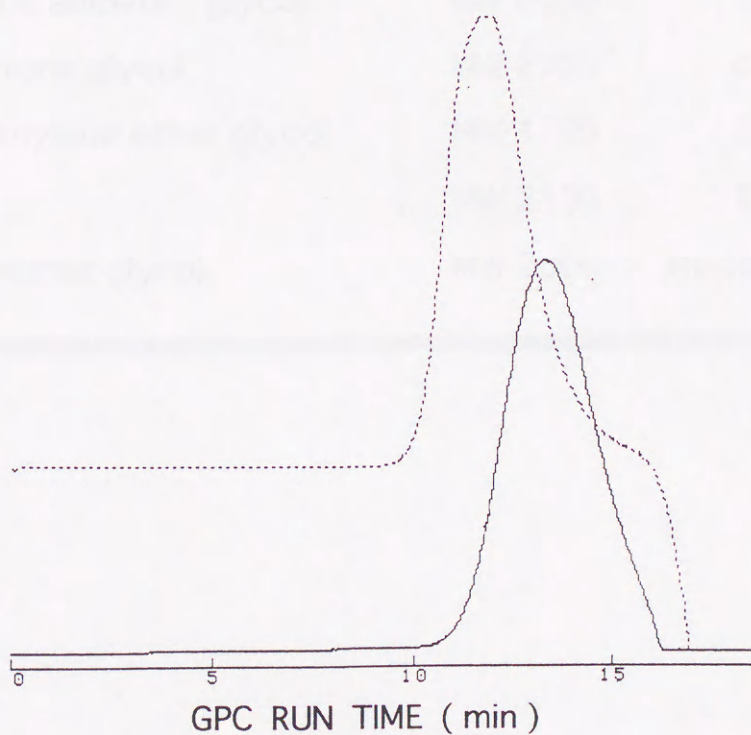


Fig. 3-1-b. GPC patterns of polyurethanes : ——— , PTGPU-1 ; ······ , PU.



Table 3-3. Coagulation value ( mol ) of polymer glycols with water [ 8 ].

Polymer glycols		Coagulation value ( mol )
Poly ( butylene adipate ) glycol	MW 1000	1.02
	MW 2000	0.77
	MW 3000	0.58
Poly ( ethylene adipate ) glycol	MW 2000	1.08
Polycaprolactone glycol	MW 2000	0.51
Polytetramethylene ether glycol	MW 1100	0.20
	MW 2100	0.14
Polyethyleneether glycol	MW 2000	No coagulate



### 3. 3. 2 PU/PTG PU配合物の組成

測定した各PU/PTG PUフィルムの中で、PU/PTG PU-1フィルムNo. 1~5の湿式凝固膜表面 (Upper side) と、ガラス板側の湿式凝固膜裏面 (Back side) についてのFTIR-ATRの測定結果を、図3-2に示す。

このFTIR-ATR測定条件下での分析深さは、(3-1)式より算出することが出来[9]、 $1105\text{ cm}^{-1}$ バンドではほぼ $2.2\text{ }\mu\text{m}$ となる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1} [\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{-1/2} \quad (3-1)$$

ここで  $dp$  = しみ込み深さ (penetration depth)、 $\lambda$  = 波長、 $n_1$  = プリズムKRS-5の屈折率 2.37、 $n_2$  = PU/PTG PUフィルムの屈折率 1.50、 $\theta$  = 入射角  $45^\circ$  とする。

この値は、測定した各PU/PTG PUフィルムの平均膜厚約 $450\text{ }\mu\text{m}$ に比べて遥かに小さく、フィルムの極めて表面のみを測定していると考えられる。

更に、図3-2に示したPTG PU-1の吸光度変化は、 $1786\text{ cm}^{-1}$ バンドと $880\text{ cm}^{-1}$ バンドの吸光度を通る直線でベースラインを設定し、PTG PUのみに含まれるR-O-Rの逆対称伸縮振動 ( $1105\text{ cm}^{-1}$ バンド) [10]の吸光度を求める事により、PU/PTG PU-1フィルムの湿式凝固膜の表面と裏面それぞれについてグラフ化し、図3-3に示した。

また、PUとPTG PU-1のそれぞれ単独のFTIRの測定結果を、図3-4に示した。

尚、図3-2と図3-4の矢印は、R-O-Rの逆対称伸縮振動 ( $1105\text{ cm}^{-1}$ バンド)の吸収位置を示す。この吸収は、ポリエステル/ポリエーテル共重合ポリウレタン (PTG PU-1)のスペクトル (図3-4-b)には存在するが、ポリエステル系ポリウレタン (PU)のスペクトル (図3-4-a)では認められない。



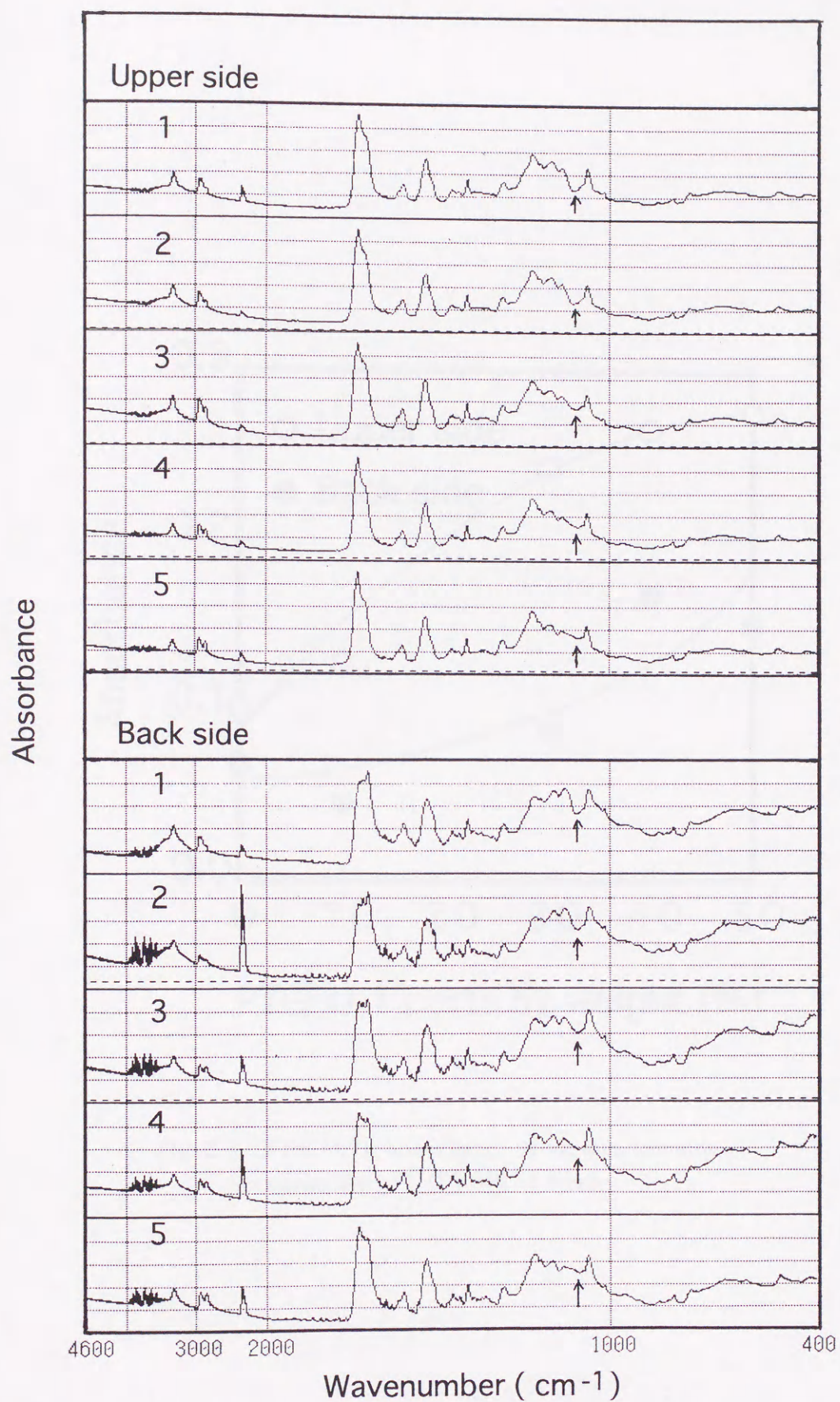


Fig. 3-2. FTIR-ATR spectra of one side coagulated PU/PTGPU-1 films.  
Arrows denote the absorbance of R-O-R stretching modes (  $1105\text{cm}^{-1}$  ).



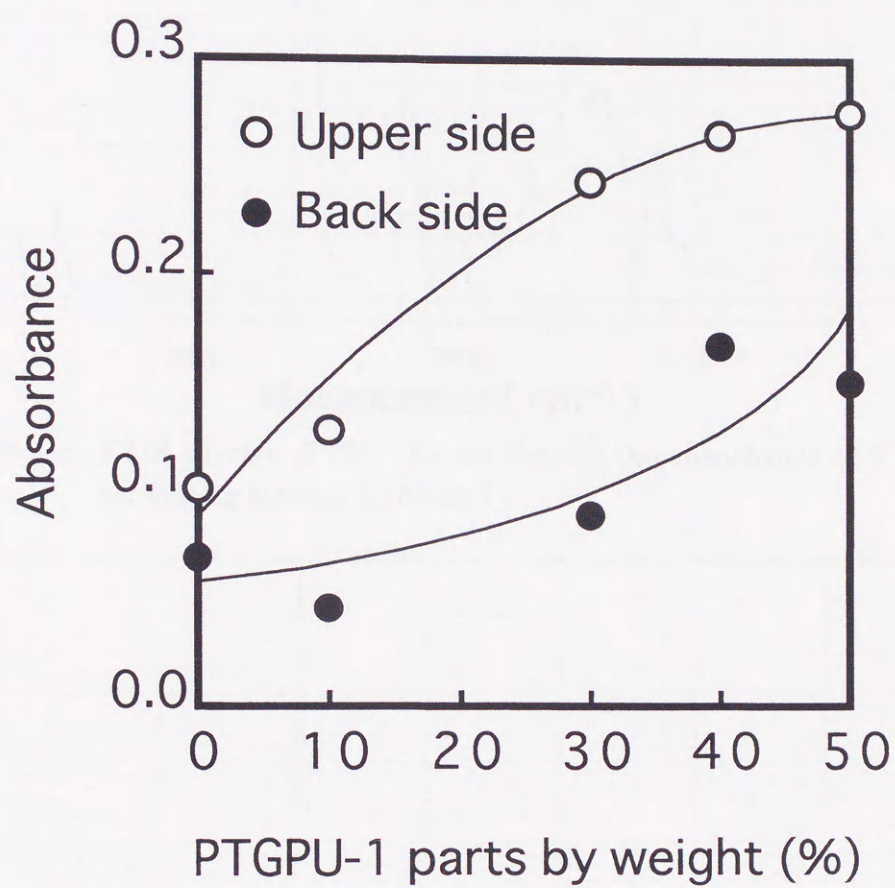


Fig. 3-3. FTIR-ATR absorbance of various one side coagulated PU/PTGPU-1 films.



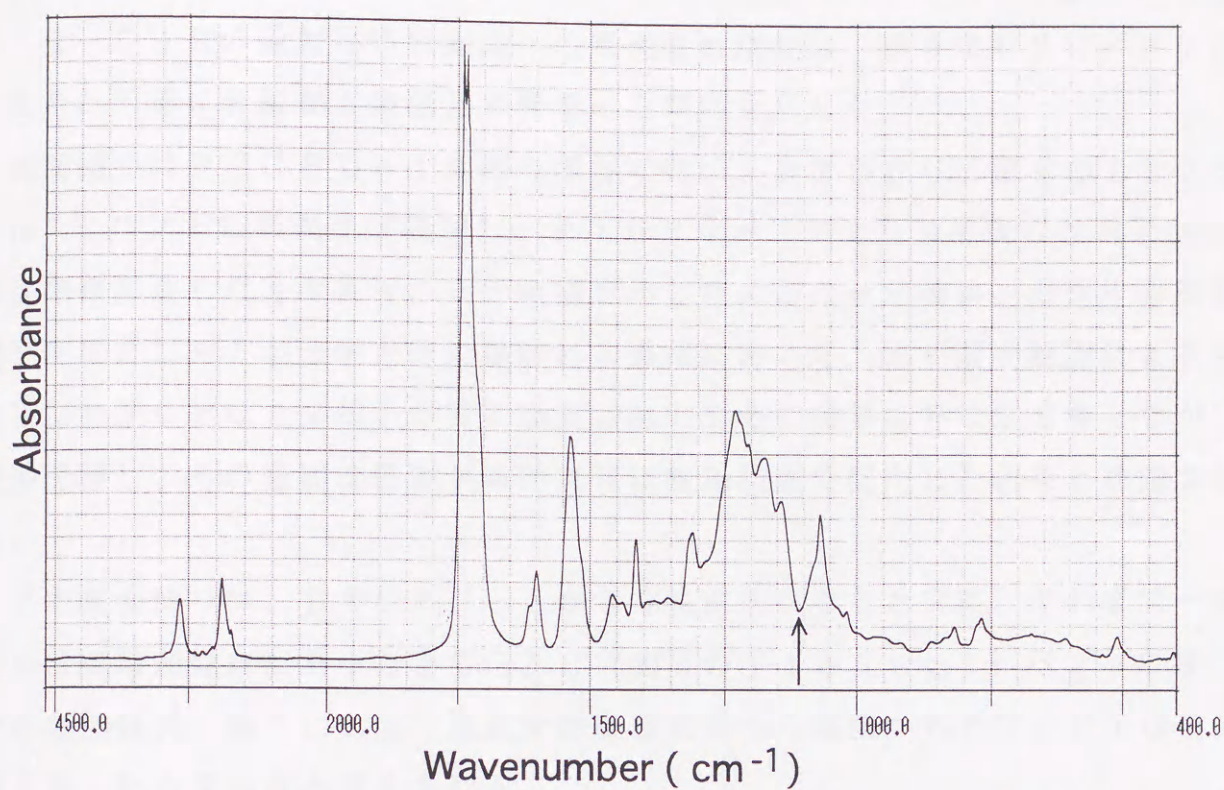


Fig. 3-4-a. FTIR spectra of PU. Arrow denotes the absorbance of R-O-R stretching modes ( $1105\text{cm}^{-1}$ ).

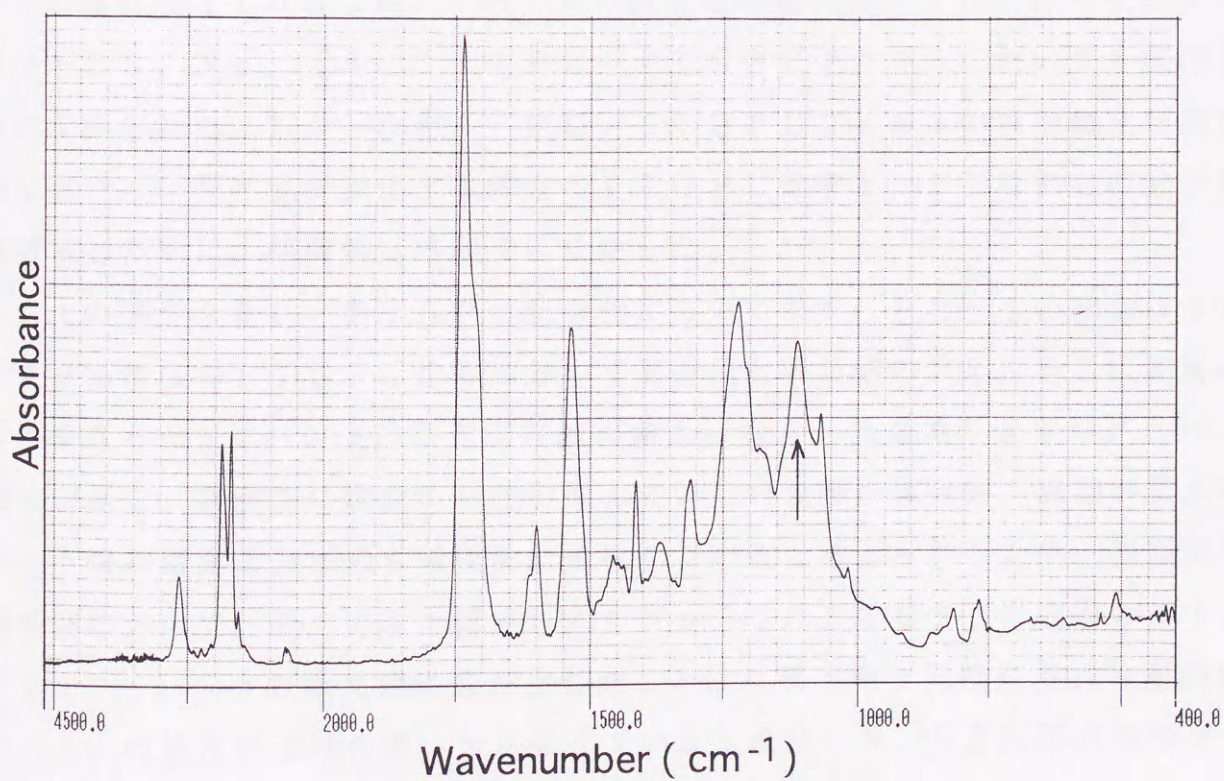


Fig. 3-4-b. FTIR spectra of PTGPU-1. Arrow denotes the absorbance of R-O-R stretching modes ( $1105\text{cm}^{-1}$ ).



PTGPU-1 比率の増加に伴う PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンド (R-O-R の逆対称伸縮振動) の吸光度の増加は、第 2 章の PU/PVC の場合と同様に表面側と裏面側で異なった傾向を示した。

表面側では PTGPU-1 比率の増加に伴い、PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンドの吸光度は増加し、PTGPU-1 が 40% 前後になると共に、ほぼ飽和に達したと考えられる一定値を示した。この一定値は、湿式片面凝固時 PTGPU-1 が表面方向に導かれる過程において、まず湿式凝固により生成した PTGPU-1 粒子が核となり、次いでその周りに PU を付着しながら凝固沈積し、その凝固沈積物が表面にほぼ飽和状態で配向した結果と推定できる。

また裏面側では、PTGPU-1 が 30% 前後になると共に、それまで一定或いは微増加傾向にあった PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンドの吸光度が増加傾向に転じ、これは湿式片面凝固表面から裏面への PU/PTGPU 組成均一化の開始点と考えられる。

また、これら PU/PTGPU フィルムの表面側及び裏面側における PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンドの吸光度の変化は、No. 6~9、No. 10~13、No. 14~17 の PU/PTGPU フィルムにおいても同様の傾向で得られた。しかしながら、PU/PTGPU フィルムの表面側及び裏面側において、吸光度が変化する時点の PTGPU 比率と、PTGPU の分子量、凝固価との間に、相関性は確認できなかった。

以上の事から PU/PTGPU 配合物において PTGPU-1 の場合は 30~40% 前後の PTGPU 比率において表面側と裏面側の PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンドの吸光度の差が最大になり、表面側の PTGPU-1 濃度が高く、裏面側は組成均一化が進んでいない表面が疎水的、裏面が親水的という傾斜断面構造が最も積極的に生成していると考えられる。尚、表面側と裏面側において、PU のみで構成された No. 1 の PTGPU に固有の  $1105\text{ cm}^{-1}$  バンドの吸光度に差が生じたことは、第 2 章と同様に湿式片面凝固フィルムの表面平滑性の違いから生じていると推定でき、SEM 写真で各フィルムの表面及び裏面の平滑性について確認した結果、異なった試料間でもそれぞれ同じ面については同等の平滑性が得られていることが認められた。



### 3. 3. 3 湿式凝固フィルムの接触角

P U / P T G P U フィルムの表面側の前進接触角測定結果を図 3-5 に示す。P T G P U 比率の増加に伴い接触角は増加したが、P T G P U-1 では 40 ~ 50 % 前後から増加率が低下し始める傾向が見られ、P T G P U-3 では 10 ~ 30 % にかけて、一時的に増加率が低下する傾向が確認できた。この増加率の変化は、湿式片面凝固時 P T G P U が表面方向に導かれる過程において、まず湿式凝固により生成した P T G P U 粒子が核となり、次いでその周りに P U を付着しながら凝固沈積し、その凝固沈積物が表面にほぼ飽和状態で配向した結果と推定できる。また、接触角の増加率が低下し始める時点の P T G P U 比率は、P T G P U の分子量の上昇と共に低下する傾向を示し、これは先述の凝固価と同様であった。この事は、疎水性である P T G P U と親水性である P U との混合配合物での湿式片面凝固過程において、分子量に起因する P T G P U の凝固価の差が、P T G P U の凝固沈積するタイミングと凝固沈積した P T G P U の表面方向への移動速度を変化させ、P T G P U の分子量により、傾斜断面構造の生成機構が異なっているためと考えられる。



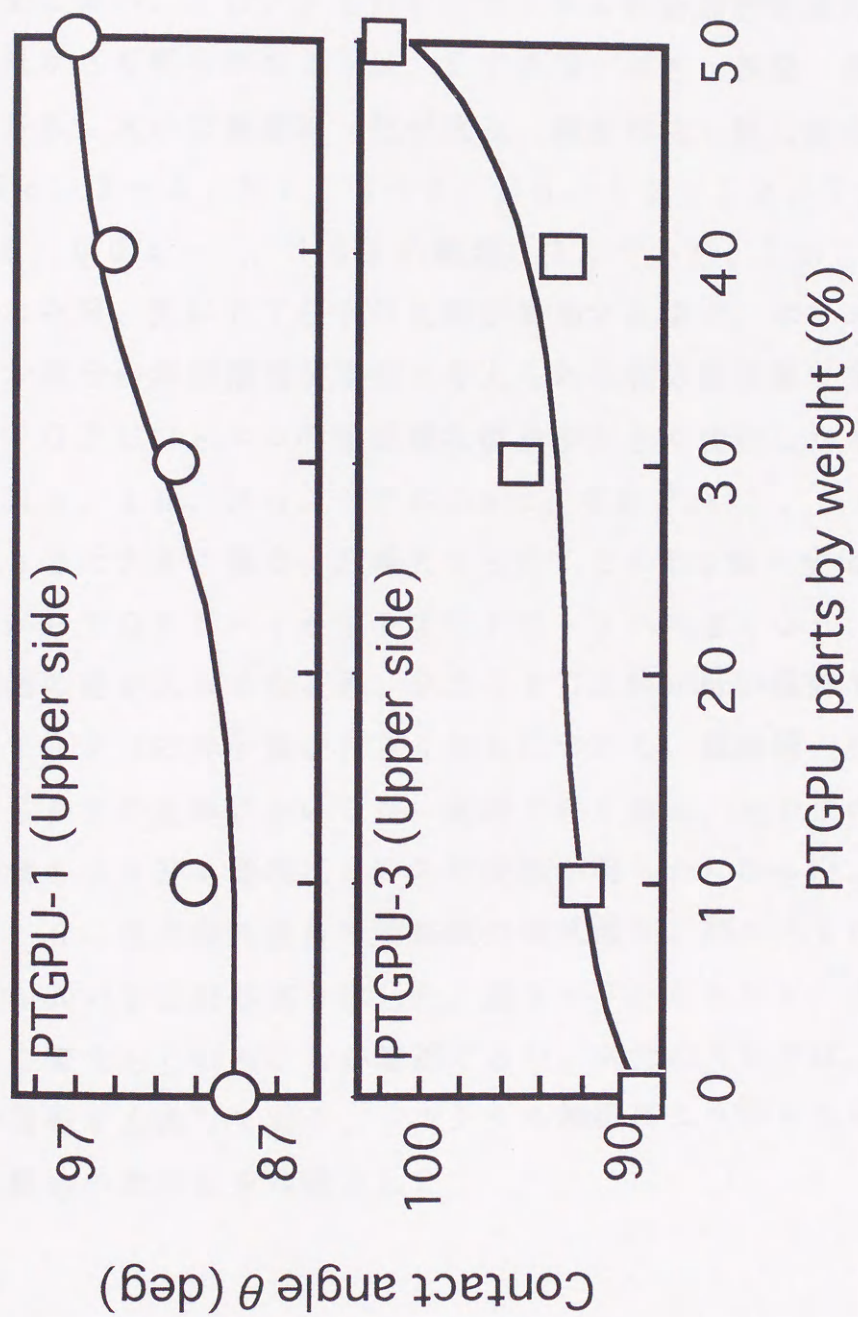


Fig. 3-5. Advancing contact angle of various one side coagulated PU/PTGPU films



### 3. 3. 4 湿式凝固フィルムの断面構造とフラクタル次元

各PU/PTG PUフィルムのSEM写真をもとに行った、湿式細孔構造のフラクタル解析の結果を表3-4に示した。PUのみで構成されたNo. 1のボックスカウンティング次元(DB)は、約1.141であり、PTG PU比率の増加に伴い、PU/PTG PUフィルムの断面が先述のFTIR-ATR測定結果からも明らかなように、まず表面-疎水、裏面-親水の傾斜断面構造が形成され、次いで組成均一化が進み、疎水性均一膜に変化していくと考えられるNo. 2~5、No. 6~9、No. 10~12、No. 14~15のDBも1.004~1.153の範囲に入っていた。しかしながら疎水性均一膜になった後、更にPTG PU比率が増加する事で、ポリエステル成分とポリエーテル成分の非相溶性が原因と考えられる相分離現象が発生し、その結果PU/PTG PUフィルムの湿式細孔構造が大きく変化したと考えられるNo. 13、No. 16、No. 17のDBは、それぞれ1.362、1.332、1.462と大きく異なった値となった。このDB値の変化は、PTG PUの分子量がPTG PU-1からPTG PU-2へ大きくなり、PUとPTG PUの凝固価の差が大きくなる程、PTG PU比率が低い段階で発現する傾向にあり、PTG PUの分子量が大きくなるにつれて、傾斜構造の形成はPUに対するPTG PUの比率において低い段階で速く進み、その後の組成均一化及び相分離現象もより速く発現している可能性が明らかになった。

図3-6に湿式細孔構造の輪郭線の模式図を、図3-7に各PU/PTG PUフィルムのSEM写真を示した。図3-7からもNo. 17の湿式細孔構造が大きく変化していることが確認できた。次元の大きさは、湿式細孔構造の輪郭線の複雑さを表しており、フラクタル解析により得られるDBは、これら湿式細孔構造の数値化を可能とした。



Table 3-4. Fractal dimensions of pore profile.

Sample No.	$D_B$
1	$1.1408 \pm 0.0444$
2	$1.0044 \pm 0.0042$
3	$1.0098 \pm 0.0085$
4	$1.0285 \pm 0.0078$
5	$1.0436 \pm 0.0302$
6	$1.0854 \pm 0.0422$
7	$1.1411 \pm 0.0120$
8	$1.1445 \pm 0.0086$
9	$1.1531 \pm 0.0205$
10	$1.1104 \pm 0.0940$
11	$1.1372 \pm 0.0539$
12	$1.0840 \pm 0.0604$
13	$1.3622 \pm 0.1841$
14	$1.1213 \pm 0.0763$
15	$1.1190 \pm 0.0535$
16	$1.3318 \pm 0.1267$
17	$1.4623 \pm 0.0735$





a



b

Fig. 3-6. Pore profile of cross-section of one side coagulated PU/PTGPU film :  
a, No. 1 (  $DB=1.0738$  ) ; b, No. 17 (  $DB=1.4848$  ).



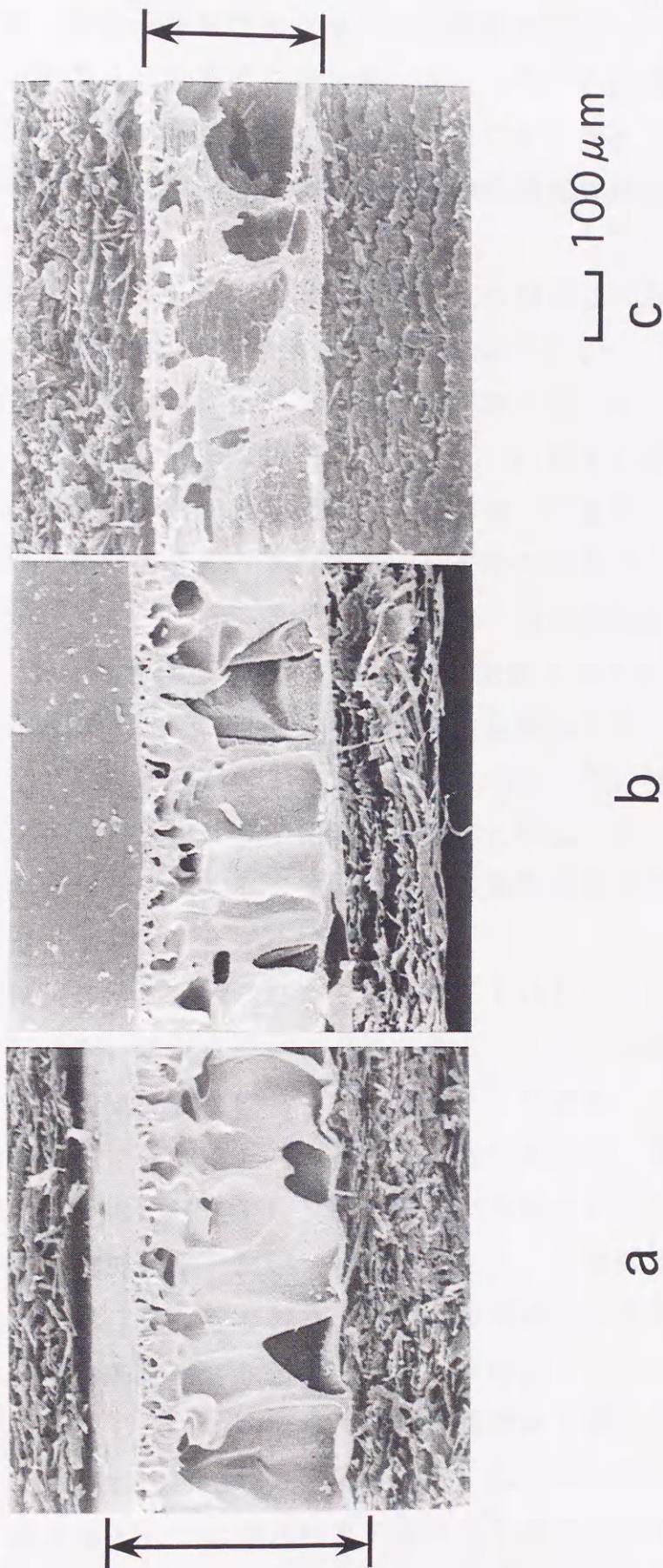


Fig. 3-7. SEM photograph ( $\times 100$ ) of cross-section of one side coagulated PU/PTGPU films :  
a, No. 1 ; b, No. 7 ; c, No. 17 .

The films are parts shown by arrows and other parts are binding thick paper.



### 3. 3. 5 湿式透湿性防水布帛の水分移動特性

各PU/PTG PU布帛の塗布量、A-1法での透湿度、耐水圧、結露値、及び吸水値を表3-5に示す。PTG PUの分子量及びPU/PTG PU組成が同一の布帛とフィルムの断面は、その湿式細孔構造及び構造変化が同じであった。

透湿度はPTG PUの分子量及び混合比の相違による影響が小さく、 $10000 \sim 11200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の範囲の値を示した。これは第2章でPU/PVC配合物を用いた際、PVC比率の増加に伴いA-1法での透湿度が増加傾向を示した事とは異なる結果であり、互いの構造に近いPU及びPTG PUを用いたPU/PTG PU布帛は、多孔質層の表面及び断面の微細孔の孔径変化が小さいと推定できる。また耐水圧も同様の理由によると推定できる一定値を示したが、No. 13、17においては、他の布帛の約 $0.2 \text{ kgf/cm}^2$ に対し、約25%低下した。この事は、先述の湿式片面凝固フィルムのSEM写真観察及びフラクタル次元解析による数値より明らかになった、PUに対するPTG PUの比率がある一定量以上になった際に発現する、ポリエステル成分とポリエーテル成分の非相溶性が原因と考えられる相分離現象による湿式細孔構造の変化と一致する結果となり、布帛断面構造の物理的構造変化による低下と推定できる。

結露値は図3-8に示したように、各PTG PUの分子量で傾向が異なった。PTG PU比率の増加に伴い、PTG PU-1では40%前後、PTG PU-2では30%前後、PTG PU-3では20%前後、PTG PU-4では10%前後で結露値は極小値を得、その後増加傾向を示し再び低下傾向を示した。

まず極小値を得た各PTG PU比率は、先述のFTIR-ATR測定及びフラクタル次元解析結果において明らかにした、傾斜断面構造を最も積極的に生成した比率とほぼ一致しており、布帛での傾斜断面構造の生成が結露値を低下させ、水分移動特性に寄与していることが確認できた。これらの事は、安田らが先の報告[11-14]で行った疎水性繊維と親水性繊維との透湿速度の比較において、疎水性繊維の方が透湿速度の低下が小さいという結果も含め考察すると、導水層としての疎水性PTG PUと親水性PUとからなる疎水性マイクロネット構造が、吸湿吸水性に優れた吸水層としての親水性多孔体であるPU



Table 3-5. Characteristics of PU/PTGPU coated fabrics.

Sample No.	Coating weight (g/m <sup>2</sup> ·dry)	Moisture permeability (g/m <sup>2</sup> ·24h)	Water proof (kgf/cm <sup>2</sup> )	Dewdrops coagulation (g/m <sup>2</sup> ·h)	Water absorption (g/m <sup>2</sup> ·h)
1	21.6	10580	0.209	19.33	5.35
2	21.2	10910	0.192	19.78	7.39
3	22.0	11230	0.208	15.05	6.52
4	20.8	11150	0.187	12.79	5.86
5	20.9	11000	0.192	15.88	4.88
6	21.5	11230	0.205	17.02	5.92
7	21.3	11120	0.200	11.04	5.45
8	21.3	10910	0.213	16.93	5.45
9	20.6	10410	0.195	16.74	5.76
10	20.9	10000	0.199	13.67	6.28
11	21.7	10170	0.201	13.77	6.50
12	21.1	10090	0.200	14.00	6.96
13	20.9	10500	0.165	14.74	6.47
14	21.5	10820	0.198	11.55	6.19
15	20.6	11230	0.205	11.40	6.30
16	21.4	10410	0.203	8.98	5.60
17	20.2	10820	0.150	3.78	5.60



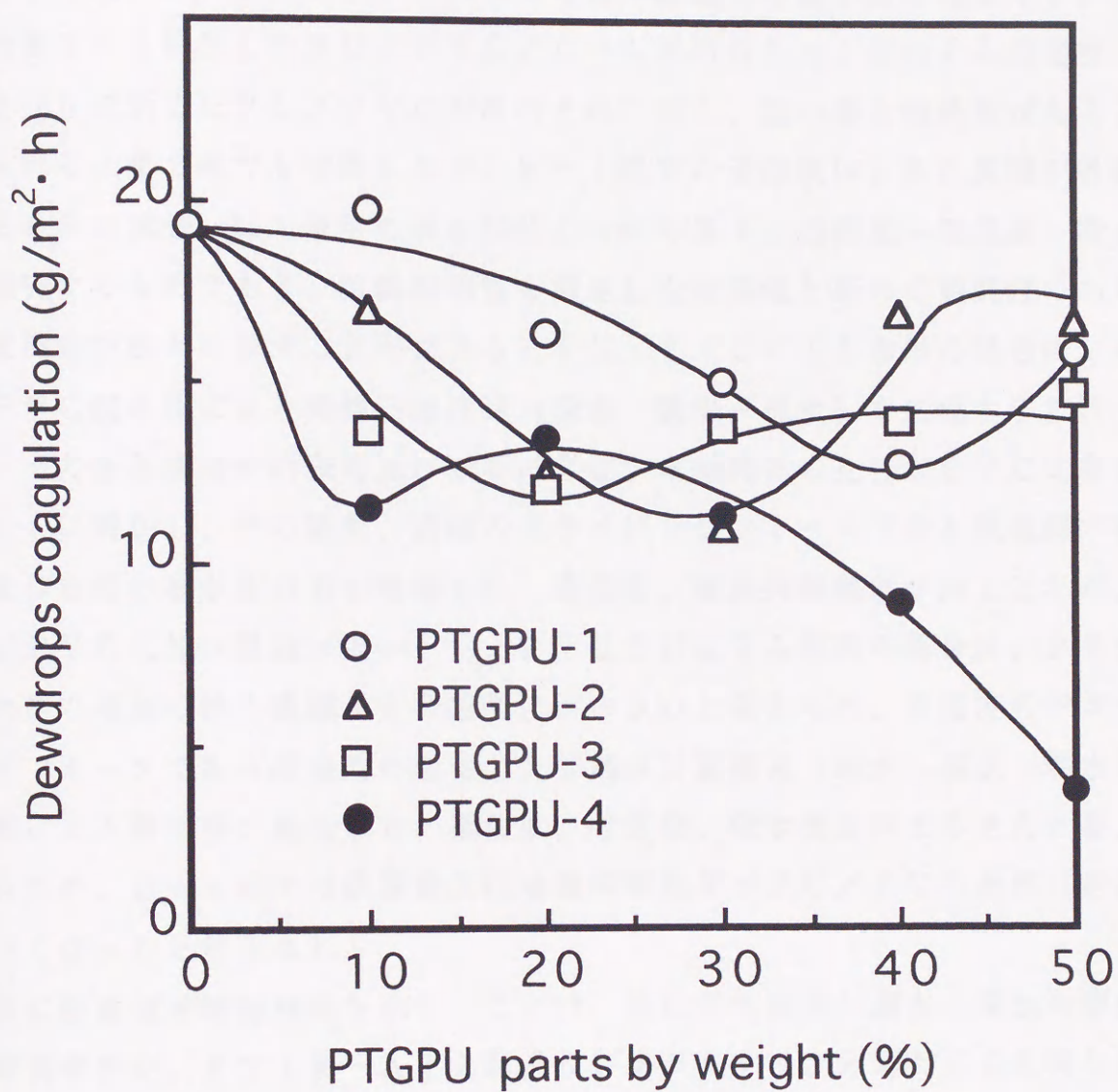


Fig. 3-8. Relationships between PTGPU concentration ( wt.% ) and dewdrops coagulation in coated fabrics.



へ、気体状の水（水蒸気）あるいは液体状の水をより速く導き、外気と接する最も外側の疎水性ナイロン布が拡散層として働く事によって、結露抑制効果をより効果的にし結露値を低減したと考えられる。しかしながら、PU/PTG PU布帛で得られた結露値の極小値は、PTG PU-1～4いずれの場合も、第2章で用いたPU/PVC布帛で得られた結露値の極小値には至らず、この事は表3-6に示したPU/PTG PU-1布帛のB-1法による透湿度が、表2-6に示したPU/PVC布帛のそれに対し、低い事と相関性があると考えられる。第2章でも考察したが、B-1法での透湿度は、多孔質層が吸収できる最大の水分、即ち液状の水を気化しながら透す、透湿度+吸湿度+吸水度を測定するものであり、結露抑制性を測定した結露値と極めて相関性のある透湿度測定方法とみなすことが出来る。PU/PVCによる布帛の場合は、PU/PVC混合物により傾斜三層構造（疎水-親水-疎水）を生成するだけでなく、その多孔構造中の表面及び断面に存在する微細孔の孔径がPVC比率増加とともに増加し、その結果、透湿のドライビングフォースである吸湿剤の吸湿力及び布帛の親水度の差が増幅され、透湿度、結露抑制機能が向上したが、PU/PVCに比べ構造に近いPU/PTG PUによる布帛の場合は、PTG PU比率の増加に伴う微細孔の孔径変化が小さいと考えられ、透湿のドライビングフォースである吸湿剤の吸湿力及び傾斜三層構造（疎水-親水-疎水）の生成による親水度の差により、透湿度、吸湿度、吸水度を向上させたと考えられるため、B-1法での透湿度及び結露抑制効果がPU/PVC布帛に対比し小さくなったと考えられる。

次に結露値が増加傾向を示したことは、先に得た疎水-親水-疎水の傾斜三層断面布帛が、FTIR-ATR測定及びフラクタル次元解析により明らかにした、PTG PU比率の増加に伴う組成均一化により、疎水性単一布帛化の方向に進んだ結果と考えられ、PTG PU-2、3、4における結露値の再低下傾向は、先述の耐水圧変化と同様に湿式細孔構造の物理的構造変化による結果と推定できる。

尚、吸水値については、PTG PUの分子量及び混合比の違いによる変化に、特別な傾向を見いだすことは出来なかった。



Table 3-6. Moisture permeability measured by B-1 method.

Sample No.	Moisture permeability (g/m <sup>2</sup> ·24h)
1	16500
2	17000
3	17500
4	17800
5	17100



### 3. 4 結 論

PU/P T G P U 混合物を、撥水处理したナイロン布へ湿式凝固法により成膜する事で湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製し、その布帛断面構造の解析を行い、水分移動特性との関係について検討し、以下の結果を得た。

(1) PU/P T G P U 混合物から成る湿式片面凝固透湿性防水布帛は、各樹脂の凝固価により定まる一定範囲に P T G P U 比率を調整する事で、第2章で述べた PU/P V C 混合物と異なり、表面及び断面の湿式細孔構造を変化させる事なく、効果的に疎一親一疎の傾斜三層構造を生成する事が分かった。従って得られる布帛物性として、B-1法での透湿性能、結露抑制効果は、PU/P V C 布帛に対し低いものとなったが、防水性能において改善できる可能性を見いだした。

(2) P T G P U の凝固価はその分子量上昇とともに低下する傾向に有り、湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製する際は、P T G P U の分子量の上昇に伴い、PU に対してより少ない比率で傾斜三層構造を生成する事が明らかになった。また、P T G P U 比率を前述の一定範囲以上にする事により、その湿式細孔構造が変化し耐水圧性能及び結露値を低下させる事が明らかになった。

(3) 本章における PU/P T G P U による湿式透湿性防水布帛は、着用時皮膚側となる湿式樹脂加工表面から疎水性マイクロネット/親水性多孔体/疎水性ナイロン布から成る傾斜三層構造を生成する事により、良好な透湿度、結露値、耐水圧を得ることが出来、水分移動特性に優れ高度な吸放湿機能を有した、スポーツウェア等に適した布帛を開発する可能性を見いだした。

(4) 湿式凝固法による細孔断面構造を数値化する試みとして、第2章と同様にボックスカウンティング法によるフラクタル次元を算出した。本章では第2章とは異なり、細孔輪郭線のフラクタル次元を求める手法を用いた結果、細



孔輪郭線の複雑さを示すフラクタル次元の変化と、耐水圧性能、結露抑制性能の変化に相関性のある傾向を得ることが出来、湿式細孔断面構造の違いをフラクタル次元を用いて表現できる可能性を見いだした。



## 文 献

1. R. L. Galbraith, J. E. Werden, M. K. Fahnestock, B. Price ;  
Text. Res. J. , 32, 236 (1962)
2. 高安秀樹；フラクタル，朝倉書店（1986）
3. 高安秀樹；トライボロジスト，40，527（1995）
4. Y. Muraoka, K. Inoue, H. Tagaya, K. Nishizawa ; Text. Res.  
J. , 65, 454 (1995)
5. K. Falconer ; Fractal Geometry , John Wiley & Sons ,  
Chichester, England (1990)
6. JIS L 1099；繊維製品の透湿度試験方法（1993）
7. JIS L 1092；繊維製品の防水性試験方法（1986）
8. 福島 修，斉藤吉民；高分子論文集，39，535（1982）
9. 錦田晃一，岩本冷吉；赤外法による材料分析，講談社サイエンティフィ  
ク（1986）
10. 堀口 博；赤外吸光図説総覧，三共出版（1973）
11. 安田 武，浜田由美；繊消誌，29，189（1988）
12. T. Yasuda, M. Miyama, H. Yasuda ; Text. Res. J. , 62,  
227 (1992)
13. T. Yasuda, M. Gazicki, H. Yasuda ; J. Appl. Polym. Sci. ,  
38, 201 (1984)
14. 深山雅代，安田 武，Hirotsugu Yasuda ; 家政誌，43，1125  
(1992)



## 第4章 着用快適性及び消費性能に及ぼすコーティングポリマー組成と凝固構造の影響

### 4.1 緒言

著者は第2章で、湿式凝固法によるナイロン布上へのP Uの加工に際し、着用時皮膚側となる湿式樹脂加工表面からその厚み方向に、P V Cに富んだ疎水性マイクロネット/P Uに富んだ親水性多孔体/疎水性ナイロン布の三層構造を形成せしめるポリマー組成及び構造について報告し、着用快適性を向上できる可能性を見いだした。

一方、衣服に必要な品質条件について原田〔1〕は、消費者が衣服を購入し使用する場合を考えると、購入時の客へのアピール性、着用時に感じる快適性、購入時の品質が簡単な手入れで維持できる性質の三点であり、これらの内、着用時に感じる快適性の主な要因は、温冷感、湿潤感、圧迫感、接触感、接触温冷感であると述べている〔2〕。

即ち、運動に伴う発汗状態〔3〕において理想的な衣服素材とは、液状または気体状の水分をすばやく吸い取り、外気に発散する性質を有したものである。例えば肌着の上にスキー用ジャケットを着用した場合を想定すると、ジャケットに生じた結露水が肌着に付着して起きる濡れ感、運動後の冷え感、面滑性不足からくる圧迫感等を与えないもの、また、半袖肌着上にウィンドブレーカーを着用した場合を想定すると、ウィンドブレーカーに生じた結露水が直接皮膚に与える濡れ感、冷え感、皮膚へのまとわりから生ずる接触不快感を与えないものなどである。

また、品質維持としての消費耐久性においては、着用時及び洗濯時に生じる損傷に耐えうる表面強度〔4, 5〕も必要と考えられる。

本章では、第2章で確認した三層構造を形成せしめるコーティングポリマー組成及び凝固構造のナイロン布帛を用い、衣服とした際を想定して、着用快適性及び消費性能を実験室レベルの測定値から検討した。また本章においては、衣服とした際の基材であるナイロン布とポリウレタン微多孔質層との界面での



接着力も考慮し、その加工方法は第2章、第3章とは異なる、下塗り加工用PU配合物とPU/PVC配合物から成る、二回コーティング方式に変更し検討した。

## 4. 2 実 験

### 4. 2. 1 下塗り加工用PU配合物の調製

下塗りPU溶液の合成：攪拌機をつけた3ℓの四つ口フラスコにポリエチレンブチレンアジペートグリコール（平均分子量4000、エチレン/ブチレン=50/50重量%：大日本インキ化学工業社製）420.0g（0.105mol）、エチレングリコール（EG：三菱化学社製）36.9g（0.595mol）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI：日本ポリウレタン工業社製）175.0g（0.7mol）、及びN,N-ジメチルホルムアミド（DMF：日東化学工業社製）806.7gを加え、窒素気流下において約70℃で混合する。重合が進み溶液粘度の上昇とともにDMFを加え、最終溶液の固形分濃度を40重量%、粘度を58Pa・s（30℃）に調整し、メタノールにより反応を停止した。

このようにして得られた下塗りPU溶液100gに、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネートをイソシアヌレート変成し、得られたポリイソシアネート（コロネートHX：日本ポリウレタン工業社製）1gとDMF20gを均一に攪拌混合して、下塗り加工用PU配合物とした。

### 4. 2. 2 PUとPVCから成る配合物（PU/PVC配合物）の調製

PU溶液の合成：上記と同配合で同様の反応を行い、最終溶液の固形分濃度を22重量%、粘度を95Pa・s（30℃）とした。

PVCの溶解：攪拌機をつけた1ℓの四つ口フラスコにDMFを900.0g入れ攪拌しながらPVC粉末（平均重合度1050：信越化学工業社製）100.0gを徐々に加え、その後70℃まで加熱し溶解を確認した。

白色トナーの調製：三本ロール型混練機を用い、先に合成したPU溶液100.0g、ルチル型TiO<sub>2</sub>（デュポン社製 R-900）220.0g、



DMF 160.0 g を混合分散させた。

このようにして得られたPU溶液、PVC溶液、及び白色トナーを、表4-1に示したようなPUとPVCの割合、更にPUとPVCの合計量を100gとした際、TiO<sub>2</sub>を10g、DMFを612.8gの比率で均一に攪拌混合し、PU/PVC配合物とした。

なお、使用原料はいずれも精製せずそのまま用いた。



Table 4-1. Composition and characteristics of PU/PVC coated fabrics.

Sample No.	Polymer Composition (%)		Coating weight (g/m <sup>2</sup> ·dry)		Moisture permeability (g/m <sup>2</sup> ·24h)	Water proof (kgf/cm <sup>2</sup> )	Dewdrops coagulation (g/m <sup>2</sup> ·h)	Water absorption (g/m <sup>2</sup> ·h)
	PU	PVC	Primer	Top				
1	100.0	—	2.03	19.13	11900	0.411	15.21	7.56
2	98.75	1.25	2.03	18.56	12270	0.393	13.51	7.33
3	97.5	2.5	2.03	18.50	12080	0.388	10.47	6.65
4	95.0	5.0	2.03	19.34	11500	0.371	8.35	6.64
5	90.0	10.0	2.03	19.41	12520	0.334	6.08	6.61
6	80.0	20.0	2.03	18.38	11880	0.300	3.01	5.94
7	60.0	40.0	2.03	18.62	12300	0.284	3.94	5.06



#### 4. 2. 3 湿式凝固法による透湿性防水布帛の作成

基質としてナイロン6フィラメント（円形断面、ダル糸）の平織物（縦糸、横糸ともに70d/68f、縦糸密度120本/2.54cm、横糸密度95本/2.54cm、平均厚さ110 $\mu$ m）を用い、更にフッ素系撥水剤で処理後カレンダー加工した。これに下塗り加工用PU配合物を流延し、フローティングナイフコーターを用いて液切りして一定の厚さの溶液層とした。次にイオン交換水（20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C）を凝固液とし、1min間浸漬後、50 $\sim$ 60 $^{\circ}$ Cの温水中で5min間残留DMFを抽出し、120 $^{\circ}$ Cで5min間乾燥した。更に得られた下塗り加工済み布帛にPU/PVC配合物No. 1 $\sim$ 7を流延し、ベーカー式アプリーケーターを用いて液切りして一定の厚さの溶液層とした。次いで先述の凝固液に2min間浸漬し、撥水効果により基質側から水が入らぬ状態のまま湿式片面凝固を視感判定による確認の上完了させ、50 $\sim$ 60 $^{\circ}$ Cの温水中で10min間残留DMFを抽出後、120 $^{\circ}$ Cで10min間乾燥し、更に160 $^{\circ}$ Cで30s間セット加工を行い、7種のPU/PVC布帛（平均布帛厚約180 $\mu$ m）を得た。

#### 4. 2. 4 透湿度の測定

JIS L 1099 A-1法[6]に準拠し、各PU/PVC布帛について測定を行った。

#### 4. 2. 5 耐水圧の測定

JIS L 1092 B法（高水圧法）の静水圧法[7]に準拠し、各PU/PVC布帛について測定を行った。

#### 4. 2. 6 結露値、吸水値の測定

各PU/PVC布帛について第2章と同様の方法で測定した。

#### 4. 2. 7 摩擦係数の測定

各PU/PVC布帛の摩擦係数の測定はJIS K 7125[8]に準拠した。卓上型精密万能試験機（島津製作所製 島津オートグラフ AGS-1



00A) に5kgf用ロードセル(島津製作所製 SBL-50N)、XTP形記録計(島津製作所製 AR-5422)を付け、図4-1に示した方法で行った。

相手材料としては、まず綿製衣料に重ね着した場合を想定して、JIS L0803[9]に規定された染色堅牢度用添付白布の綿を、次に加工布帛による衣料内での摩擦(脇の下等)を想定し、試験片と同一組成の加工布をそれぞれ用いた。更に半袖衣料の上に加工布帛による長袖衣料を着用した際を想定し、模擬皮膚を相手材料として用いた。模擬皮膚として用いたポリアミノ酸合成皮革[10]は、離型紙(味の素社製 DN-TP-AP-M(DE-3))上にポリメチルグルタメート/ポリウレタン樹脂を重量比60/40で共重合した樹脂溶液[11]を塗工し、120℃で乾燥後10μmの厚みに調整したフィルム上に、別途ポリエステル/レーヨンから成る起毛布上に成膜した合成皮革用湿式ウレタンベース合皮を、ポリウレタン系接着剤を用いて貼り合わせて作った。更に測定は乾燥状態と湿潤状態の2条件で行った。乾燥試験は試験片及び相手材料を温度23±2℃、湿度50±2%の試験室に88h放置後測定を行い、湿潤試験は相手材料のみ23±2℃のイオン交換水に24h浸し、綿布は絞り率100%に絞った後、加工布帛及び模擬皮膚は試験面の付着水を濾紙で吸い取った後、測定した。

摩擦力の測定は23±2℃、50±2%RHの条件下で行い、相手材料との相対速度100mm/minで移動した際の最初の最大荷重を静摩擦力( $F_s$ )とし、最初の最大荷重を過ぎて最低を示したところから摩擦距離70mmまでの平均の荷重を動摩擦力( $F_k$ )とした。また衣服を着用した際、成人の平常服の衣服圧が肩部と腹腰部を除くと5.6g/cm<sup>2</sup>以下であるとの報告[12]から、滑り片にはガラス板(接触表面2.5cm×7.5cm、質量47.4g)を用い測定した。

静摩擦係数、動摩擦係数は、それぞれ次式(4-1)、(4-2)により算出した。

$$\mu_s = F_s / F_p \quad (4-1)$$

$$\mu_k = F_k / F_p \quad (4-2)$$



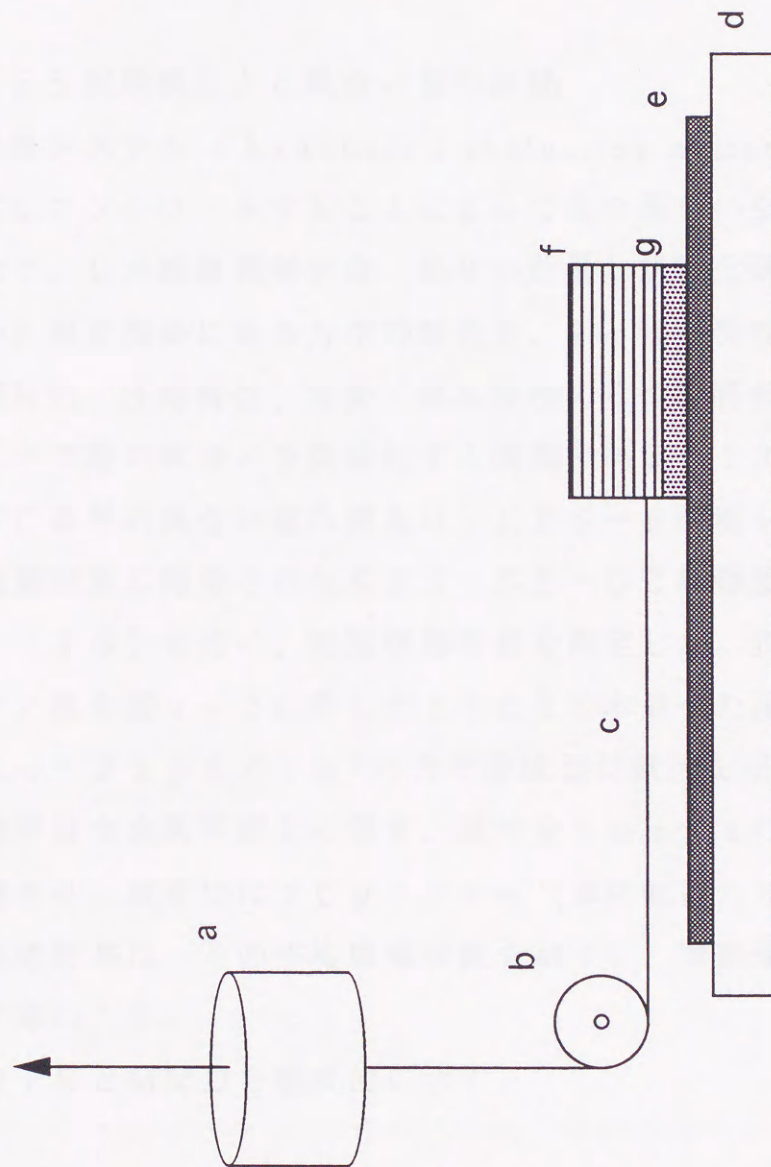


Fig. 4-1. Experimental apparatus of the coefficient of friction : a , load cell ; b , pulley ; c , string  
( polyamide fiber ) ; d , testing table ; e , slipping load ; f , polyamide fiber ; g , specimen.



ここで $\mu_s$ は静摩擦係数、 $\mu_k$ は動摩擦係数、 $F_s$ は静摩擦力、 $F_k$ は動摩擦力、 $F_p$ は接触力を示す。

#### 4. 2. 8 加工布帛表面の観察

各PU/PVC布帛の表面を、SEM（日立製作所製 S-4000）で観察した。

#### 4. 2. 9 KES試験機による風合い値の評価

KES-F計測システム（Kawabata's evaluation system for fabric）は、力学的特性をコントロールすることによって布の風合いをコントロールしようとする目的で、日本繊維機械学会 風合い計量と規格化研究委員会が検討し、布の風合いと相互関係にある力学的特性を、引っ張り特性、曲げ特性、表面特性、せん断特性、圧縮特性、重量・厚み特性の6つの特性に分け、それぞれを測定することで布の風合いを数値化する機器である〔13, 14〕。

各PU/PVC布帛の風合い値の測定は、KES-F計測システムの4機種のうち表面特性測定用に開発されたKES-SE-DC摩擦感テスター（カトーテック社製）〔15〕を用い、表面摩擦特性を測定した。表面摩擦は、0.5mm径のピアノ線を図4-2に示したように20本並べた接触子を用いて測定し、重錘によって25gf/cm<sup>2</sup>の力で接触面に試片を圧着し測定した。この際、試片は平滑な金属平面上に置き、試片を1mm/sの一定速度で水平に20mm移動させ、試片には20gf/cm（単位幅当たりの力）の一軸荷重をかけた。測定結果は、その平均摩擦係数をMIU、摩擦係数 $\mu$ の平均偏差をMMDとして算出した。

図4-3にMIUとMMDを模式的に示す。



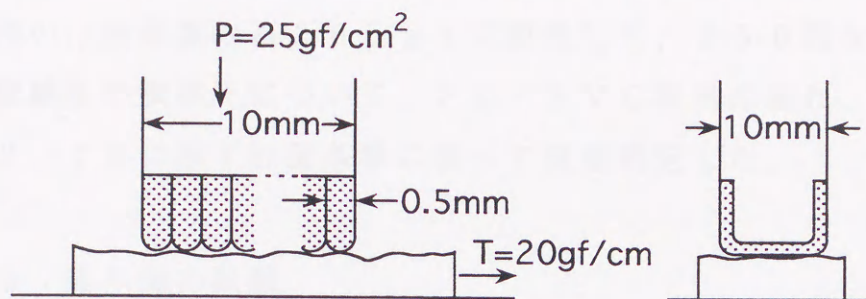


Fig. 4-2. Sensor for surface friction.

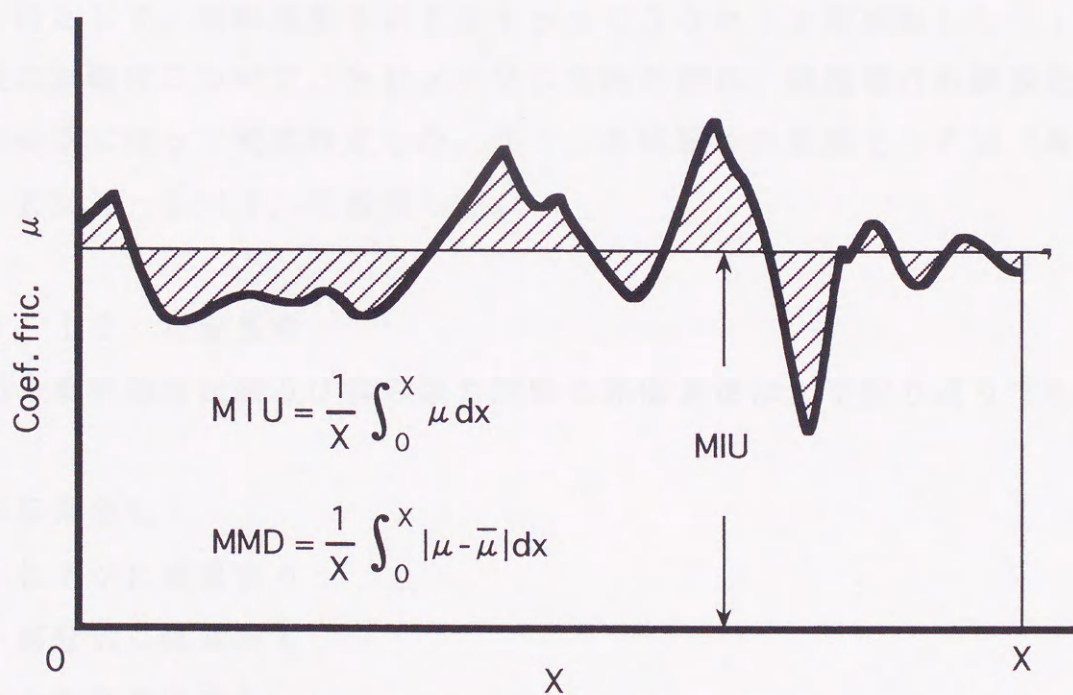


Fig. 4-3. MIU and MMD.



#### 4. 2. 10 摩耗強力試験

各PU/PVC布帛の摩耗強力試験は、JIS L 1084 A-1法の45R法[16]に準拠し、摩擦試験機Ⅱ型（大栄科学精器製作所製 NR-100）を用い、全荷重のみ200gfに変更して、250回ならびに500回行った。試験後の試験片について、PU/PVC布帛の割れ、剥離等の外観変化を4. 2. 12に示す評価基準に従って視感判定した。

#### 4. 2. 11 揉み強力試験

各PU/PVC布帛の揉み強力試験は、JIS L 1076 E法[17]に準拠した。アクセレロータ型摩耗試験機（大栄科学精器製作所製 ACR-2B）に水平型回転羽根を付け、摩擦子のゴム膜には、硬度82～83A、厚さ3.5mm、長さ430mm、巾70mmで表面状態は2mm巾の山と谷が連続したものをを用いて行った。試験片は、各PU/PVC布帛を10cm×10cmにし、配合物塗布面を表に円筒状にしたものをを用い、同一組成試験片2点を1組として、回転速度2000rpmで30min間試験した[18]。試験後の試験片について、PU/PVC布帛の割れ、剥離等の外観変化を下記の評価基準に従って視感判定した。また、各試験片の表面をSEM（島津製作所製 EMX-SM7）で観察した。

#### 4. 2. 12 判定基準

上述の摩耗強力試験及び揉み強力試験の評価基準は、下記の通りである。

5 = 異常なし

4 = わずかに異常有り

3 = 部分的に異常有り

2 = かなり異常有り

1 = 全面的に異常有り

ここで、異常とは剥離、ひび割れ等を示す。



#### 4. 2. 1 3 剥離強力試験

試験片には、人工汗液ジャングル試験、耐光試験、及び商用ドライクリーニング代用試験としてのパーククロロエチレン試験後の各加工布帛片を用い [18]、それらの剥離強力をブランク試料と比較する事で消費耐久性を代用評価した。

人工汗液ジャングル試験：JIS L 0848 D法 [19] に規定された人工汗液の5倍濃度の人工汗液を調製し、加工布帛を人工汗液と直接触れぬよう密封容器内にセット後、 $70 \pm 3^\circ\text{C}$ の恒温室に2、4、8日間人工汗液の蒸気を暴露した状態で放置し、その後水洗乾燥した。

耐光試験：JIS L 0842 [20] に準拠し紫外線カーボンアーク燈式耐光試験機（スガ試験機社製 WEL-2）を装置内温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定し、照射は各加工布帛片のナイロン布側から20、40、100h行った。

商用ドライクリーニング代用試験（パーククロロエチレン試験）：パーククロエチレン（テトラクロロエチレン）200mlを入れた300mlガラス製ビーカーに16cm×3cmの加工布帛片を1点ずつ入れ、マグネチックスターラーを用い $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、6rpmで24h攪拌後、乾燥布の間に挟み軽く押しつけて液を除き、 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ の恒温乾燥機で1h乾燥した。

剥離試験片：各試験後の加工布帛片のPU/PVC樹脂側に、ホットメルトテープ（サン化成社製 メルコテープBW-2）を $150 \pm 5^\circ\text{C}$ に加熱した電気アイロンで、万能試験機のチャック部に装着する部分のみを残し張り合わせ、試験片巾を2.5cmにカッターナイフで調整後剥離試験片とした。

剥離試験：JIS L 1089 5.10 [21] に準拠し卓上型精密万能試験機（島津製作所製 島津オートグラフ AGS-100A）を用い測定した。

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 加工布帛の湿潤感覚

各PU/PVC布帛の着用快適性に於ける感覚計測値を、表4-1に示す。PU/PVC配合物のナイロン布への塗布量はほぼ一定であった。PU/PV



C 配合物の P V C 比の増加に伴い、透湿度は  $11000 \sim 13000 \text{ g/m}^2$  24 h の範囲の値を示したが、透湿性防水布帛で重要な耐水圧は約 30 % 低下した。また吸水値は約 35 % 低下し、結露値は N o. 6 で約 80 % と非常に大きく低下し良好な極小値を得た。

これらの結果は第 2 章で確認した P U / P V C 布帛と同様に、湿式凝固法によるナイロン布上への P U の加工に際し、着用時皮膚側となる湿式樹脂加工表面からその厚み方向に、P V C に富んだ疎水性マイクロネット / P U に富んだ親水性多孔体 / 疎水性ナイロン布の三層構造を形成している事を示しており、その三層構造が N o. 6 において顕著に形成されたためと考えられる。即ち、湿式樹脂加工最表面が疎水性ポリマーである P V C と、これに比べて親水性である P U の混在した、あたかも P V C による細かな網を湿式凝固した P U の上に覆い重ねた様な状態である P V C に富んだ疎水性マイクロネットの間隙から、体内において発生した発汗等に伴う水蒸気を、P V C よりも親水性である P U が吸湿吸水し、次いで毛細管現象で疎水性ナイロン繊維層に移動し、空气中に拡散し乾燥するという水分移動機能が、N o. 6 において最も効果的に発現したものと考えられる。

また耐水圧性能について N o. 6 においては  $0.3 \text{ kgf/cm}^2$  と低下したが、レインウェア、マウンティンウェア等のヘビーデューティー ( heavy duty ) な分野を除く高透湿化、結露抑制を優先した用途での使用は可能と推定できる [ 22 ] 。

#### 4. 3. 2 加工布帛の圧迫感覚

各 P U / P V C 布帛の着用快適性に於ける圧迫感覚計測値として、乾・湿 2 条件下での加工布帛 / 綿布、加工布帛 / 加工布帛間の摩擦係数を縦軸に、試験片の P V C 量を横軸にプロットしたものを、それぞれ図 4 - 4 及び図 4 - 5 に示す。

加工布帛 / 綿布間の摩擦係数は乾燥状態 ( dry ) に比べ湿潤状態 ( wet ) が高く、また乾湿状態ともに微差ではあるが、静摩擦係数 (  $\mu_s$  ) が動摩擦係数 (  $\mu_k$  ) を上回る傾向を示した。更に P V C 量の増加に伴い、摩擦係数は乾・湿状態ともに P V C 量 2.5 % 前後で極大値を示し、それ以上では減少した。



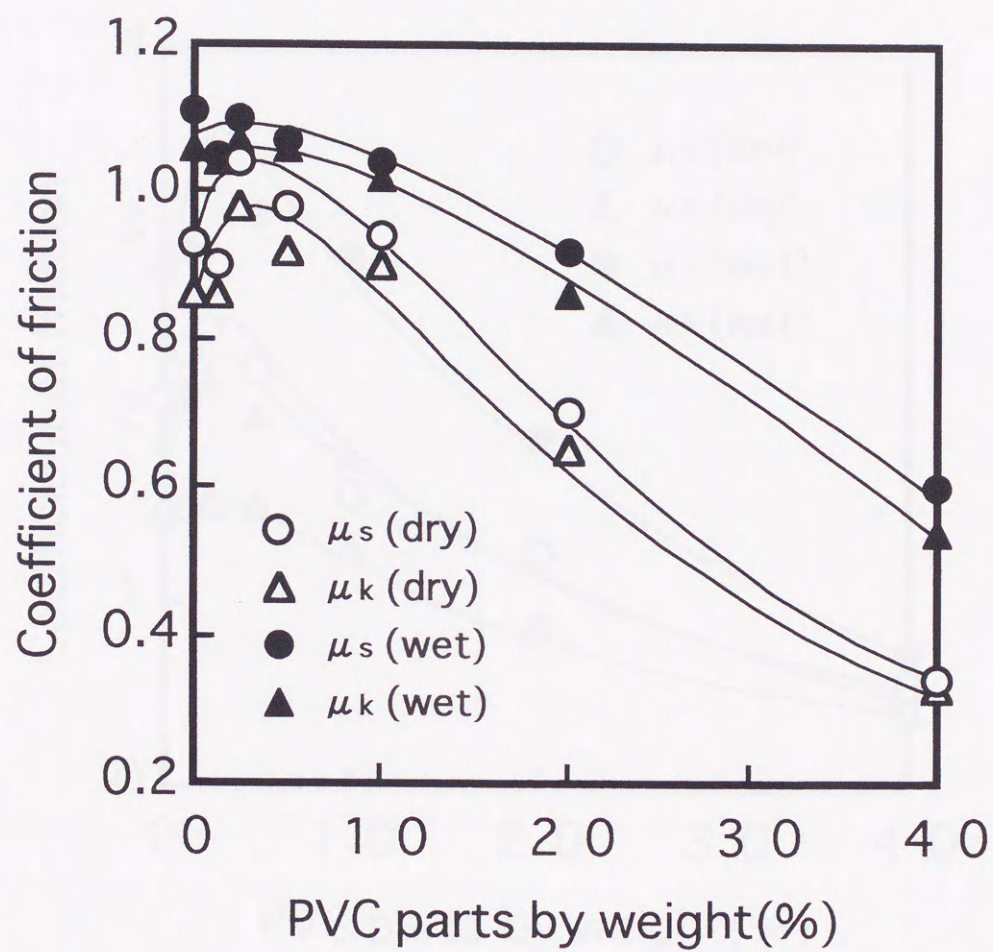


Fig. 4-4. Relationships between PVC content ( wt.% ) and coefficient of friction on cotton fabric.



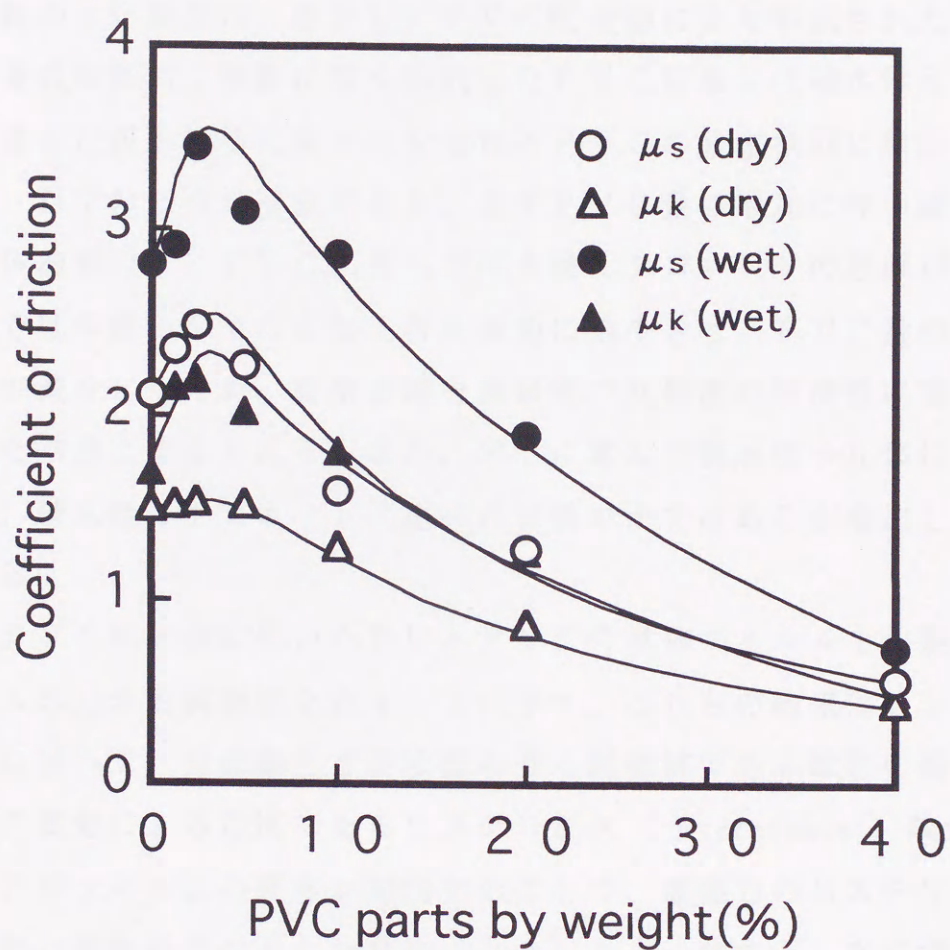


Fig. 4-5. Relationships between PVC content ( wt.% ) and coefficient of friction of various PU/PVC coated fabrics.



加工布帛／加工布帛間の摩擦係数に関する結果は、加工布帛／綿布間に比して静摩擦係数、動摩擦係数の差と、摩擦係数の絶対値が大きくなった以外は類似の傾向が得られた。

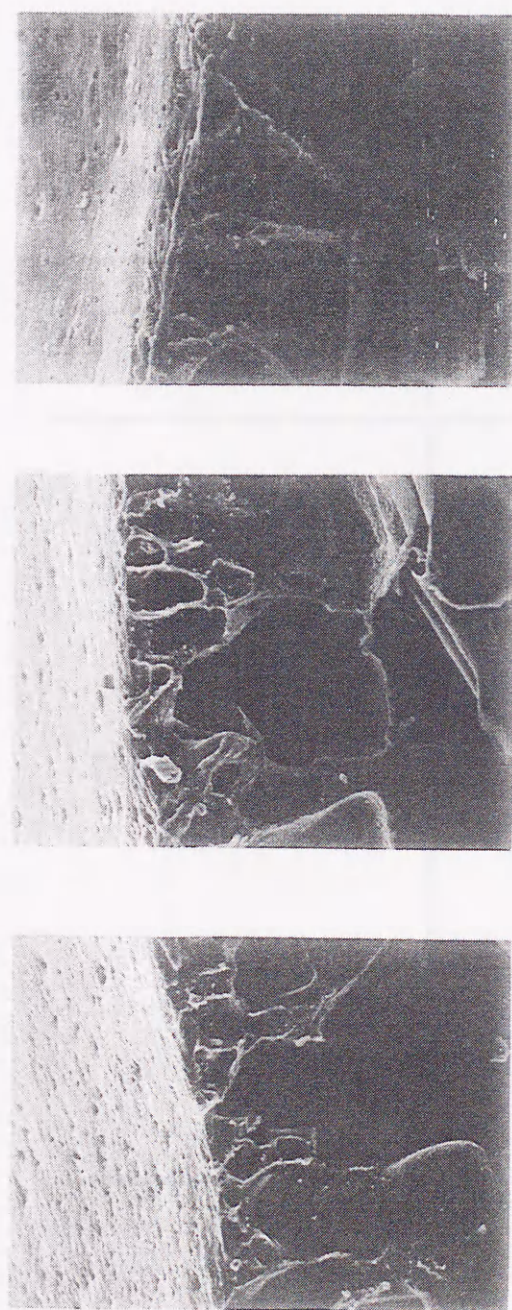
加工布帛表面のSEM写真を図4-6に示す。PVC量0%のNo. 1、1.25%のNo. 2、20%のNo. 6の表面を比べると、PVC量の増加とともに平滑性を増すことが確認できる。

摩擦係数の上記傾向は、各PU／PVC配合物により形成された三層布帛の構造中、湿式樹脂加工表面に薄く形成したPVCに富んだ疎水性マイクロネットとPUに富んだ親水性多孔体とに含まれるPVCの分布状態に起因していると考えられ、以下の二点が推定できる。まずPVC量の増加に伴い摩擦係数が低下する全体的傾向は、PVCに富んだ疎水性マイクロネットの形成が、PUに比べ高硬度で低伸度のPVCを加工布帛表面に集中させ、PVC量の増加とともにPU量が減少したため、布帛表面を高硬度で低伸度の平滑性に富んだ膜面に変化させた結果と考えられる。また、PUに富んだ親水性多孔体に含まれるPVC量が、疎水性マイクロネットに比べれば緩やかではあるが増加した結果とも考えられる。

PU／PVC配合物に用いたPUとPVCの単体フィルムを作製し、測定したフィルムの力学的試験値を表4-2に示す。これらの結果はPUフィルムの摩擦現象において、全摩擦力を接触面のせん断抵抗である摩擦の凝着成分と接触部近傍の変形による抵抗であるヒステリシス（hysteresis）成分との和とした際、PUフィルムの硬度が増加することで、摩擦力のヒステリシス成分が減少して低い摩擦係数を示した報告〔23〕とも一致する。次に湿潤状態に於ける加工布帛／加工布帛間の摩擦係数が、乾燥状態より大きく低下する傾向は、相手材料である湿潤した加工布帛から、試験片である乾燥した加工布帛に水分移動が起こり、結果的に接触している加工布帛間の状態が、湿潤状態から乾燥状態に変わったことと、各々の試験片と相手材料に、PVC量増加に伴い含水分率が減少する傾向にある、同一の加工布を用いたことが原因として考えられる。表4-3に各PU／PVC加工布の23℃での最大含水分率を示した。

またPVC量2.5%前後での摩擦係数の極大値は、先述したPVCに富んだ疎水性マイクロネットにおいて、PVC量5%以上ではその構造が平滑性に富





a b c  
50.0  $\mu$ m

Fig. 4-6. SEM photographs (  $\times 600$  ) of surface of PU/PVC coated fabrics :  
a , No.1 ; b , No.2 ; c , No.6.



Table 4-2. Mechanical properties of PU and PVC films.

	PU	PVC
100%Modulus ( kgf/cm <sup>2</sup> )	60	—
Tensile strength ( kgf/cm <sup>2</sup> )	700	420
Elongation ( % )	500	15



Table 4-3. Maximum water absorption of various PU/PVC coated fabrics at 23°C.

Sample No.	Maximum water absorption ( % )
1	9.12
2	9.72
3	8.48
4	7.99
5	7.57
6	6.24
7	6.20



み、かつ高硬度で低伸度を有しているため、相手材料である綿布或いは加工布帛に一定荷重で接触した場合、その摩擦力のヒステリシス成分が減少し摩擦係数を低下すると考えられるが、PVC量が1.25%、2.5%では、その平滑性がNo. 1に対し向上しているにも関わらず、PVC含量が少ないため十分な硬度を有せず膜面の変形抵抗も大きくなり、その結果摩擦力のヒステリシス成分が減少せず、むしろPVCによって向上した平滑性が相手材料との接触面積を増加する結果となり、摩擦係数を上昇させたと考えられる。更に加工布帛／綿布、加工布帛／加工布帛間の摩擦係数の絶対値が、皮膚／綿布間の摩擦係数[24]或いはガラス板／綿布間の摩擦係数[12]等に比べて大きいことは、試験片である加工布帛が柔軟なPU多孔体を主体とした湿式樹脂加工布帛であるため、接触部の変形等により摩擦力のヒステリシス成分が増加した結果であると考えられる。

#### 4. 3. 3 加工布帛の接触感覚

各PU／PVC布帛の着用快適性に於ける接触感覚計測値として、乾湿2条件下での加工布帛／模擬皮膚（ポリアミノ酸合成皮革）間の摩擦係数を縦軸に、試験片中のPVC量を横軸にプロットしたものを、図4-7に示す。

ポリアミノ酸合成皮革は、その表面層に、蛋白質の骨格を作っているポリペプチド鎖が取りうる安定ならせん構造（helical structure）の一つである $\alpha$ -ヘリックス構造を有するポリアミノ酸樹脂[25]と、PUとを共重合したポリアミノ酸ウレタン樹脂（PAU）を用いた合成皮革で、厚さ $10\mu\text{m}$ のPAUフィルム単独で、約 $4000\text{g}/\text{m}^2$  24hの透湿度、吸水率も約5%と通常のPUで形成される人工皮革や合成皮革等よりも天然皮革に酷似した性質を有していることが知られており、しばしば模擬皮膚として用いられている[26]。

加工布帛／模擬皮膚間の摩擦係数も、乾燥状態に比べ湿潤状態において高く、静摩擦係数が動摩擦係数を上回る傾向を示した。更にPVC量の増加に伴い、摩擦係数は乾燥状態において減少傾向を示したが、湿潤状態においてはPVC量1.25%前後で極大値を示し、それ以上では減少した。これらの傾向は程度の差はあるが、先述の加工布帛／加工布帛間の摩擦係数の結果と同様であ



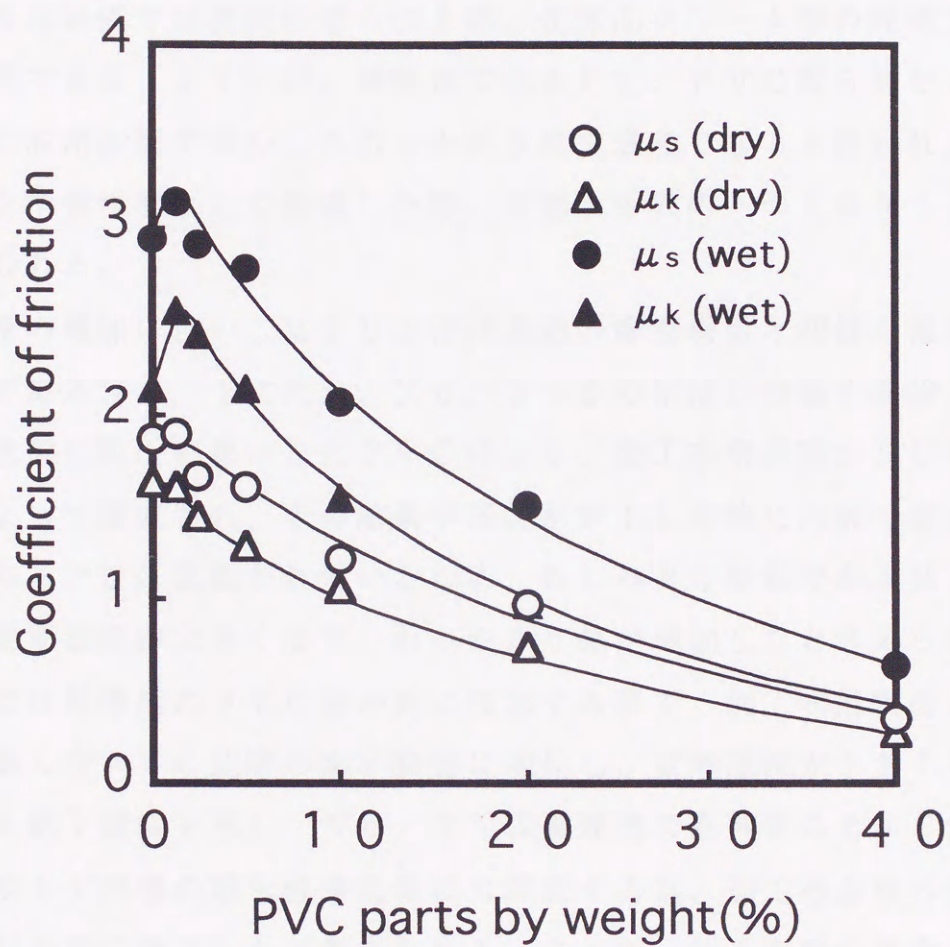


Fig. 4-7. Relationships between PVC content ( wt.% ) and coefficient of friction on artificial skin ( polyaminoacid synthetic leather ).



り、同様の原因により摩擦係数が変化したと考えられる。

#### 4. 3. 4 加工布帛の風合い

KES試験機を用いて測定した風合い値であるMIUとMMDを表4-4に示す。KES試験機で得られるMIUは、加工布帛表面の平均摩擦係数で人間が感じる滑り易さを表現でき、MMDは、平均摩擦係数の変動を平均偏差として示し、布地評価では表面のざらつき感、化粧品クリーム等の評価ではなめらか感を表現できる[27]が、弾性体であるPU/PVC配合物をコーティングした加工布帛表面ではむしろ引っかかり感を表現できると思われ、加工布帛の風合いを消費性能として表現した際、有効な手段の一つと成りうる可能性があると思われる。

PVC量の増加に伴い、MIUはほぼ先述の摩擦係数と同様の傾向を示した。PU単独であるNo. 1に比し、No. 3~5のMMDは高く推移した。これは傾斜構造的に膜面に集中したPVCにより、加工布帛表面がPUとPVCの混合物によって構成され、その結果平滑性が向上し同時に内部の親水性多孔体は弾性のあるPUに支配されているため、むしろPU単独であるNo. 1よりも膜面の変形抵抗が大きくなり、引っかかり感が増加したと考えられる。またNo. 6では低伸度のPVC量が更に増加する事で、加工布帛表面が高硬度で平滑性に富んだPVC比率の高い膜面に変化し、変形抵抗が小さくなった為と考えられる低下傾向を示し、No. 7では高硬度で低伸度のPVCが加工布帛表面のみ成らず内部の親水性多孔体にも存在する為、加工布全体の弾性が低下しMMDが大幅に低下したと考えられる。よって、加工布帛の風合いは、MIU、MMDが低く、かつ樹脂加工部の弾性があり全体的にエラスティックな状態を保つ、No. 6前後に最もバランスのとれた良好域が存在すると考えられる。



Table 4-4. MIU and MMD of surface of various PU/ PVC coated fabrics.

Sample No.	MIU	MMD
1	1.50	0.0656
2	1.51	0.0528
3	1.83	0.0695
4	2.24	0.0772
5	1.89	0.0924
6	1.21	0.0320
7	0.42	0.0134



#### 4. 3. 5 加工布帛の表面強度

各PU/PVC布帛の消費耐久性能評価として、摩耗強力試験、揉み強力試験の評価結果を表4-5に示す。

表面摩耗強度はPVC比率の増加とともに向上し、表面揉み強度は逆にNo. 7で急激に低下した。これらの結果も、三層構造の内、疎水性マイクロネットと親水性多孔体とに含まれるPVCの分布状態に大きく影響されていると考えられる。

第2章で各PU/PVC布帛断面のPU及びPVCの分布状態について考察し、湿式凝固時に生成したPVC粒子が核となり、その周りにPUが付着しながら凝固沈積し、その結果、湿式樹脂加工表面にPVCに富んだ疎水性マイクロネット構造が傾斜的に形成されることを確認した。その際、湿式凝固膜表面に於けるPVC量は、PU/PVC配合物中のPVC量に比べより早く増加し、PVC量が20%のNo. 6ではほぼ湿式凝固膜表面に於けるPVC量は飽和状態になり、更にPVC量40%のNo. 7になるとPVCがほぼ湿式樹脂全体に均一化し、疎水性単一布帛化の方向に進んだと推定した。その為、PVC比率増加とともに、PUに比べ高硬度で低伸度のPVCが傾斜構造的に湿式樹脂加工表面に集中した事と、摩擦係数が先述したように低下した事により、摩擦試験結果は向上するが、PVCに富んだ疎水性マイクロネットにおけるPVC量がほぼ飽和状態に達したNo. 6及びNo. 7では、同等になったと考えられる。

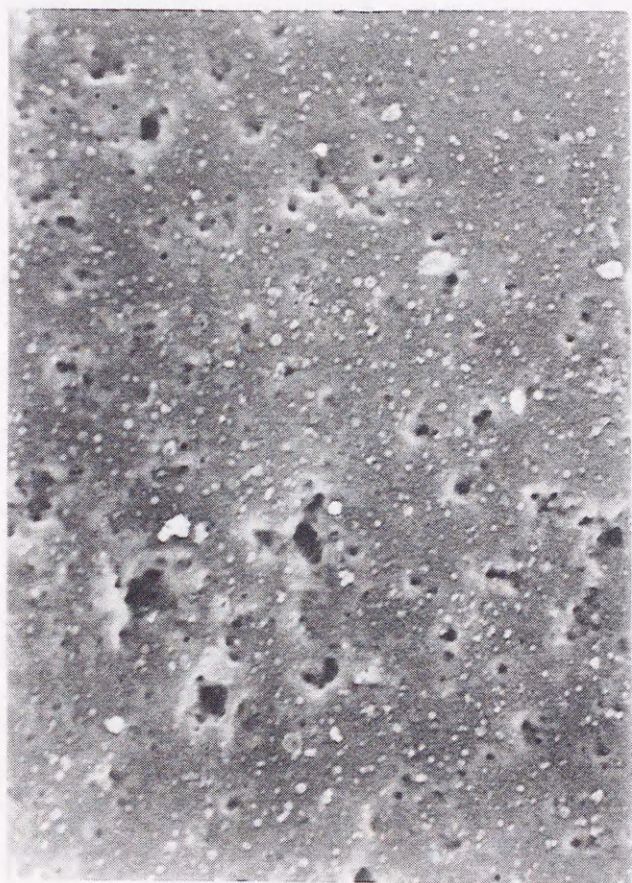
また、揉み強力試験結果はPUに富んだ親水性多孔体のみで形成されたNo. 1、及びPVCが傾斜構造的に湿式樹脂加工表面に集中し、PVCに富んだ薄い疎水性マイクロネットとPUに富んだ親水性多孔体を形成しているNo. 2からNo. 6においては良好であった。しかし、湿式樹脂加工断面においてその厚み方向にPVC均一化の進んだ疎水性単一布帛と考えられるNo. 7では、PUに富んだ親水性多孔体に高硬度で低伸度の疎水性PVCを多く含み、その結果多孔体のフィルム弾性が急激に低下し、加工布帛表面の揉み強力が低下したと考えられる。これらの推測は図4-8に示した揉み強力試験前後のPU/PVC布帛表面のSEM写真において、試験後の疎水性マイクロネットの損傷がNo. 2に比しNo. 7で、より大きいことから確認できた。



Table 4-5. Abrasion resistance and crumple resistance of surface of various PU/ PVC coated fabrics.

Sample No.	Abrasion resistance		Crumple resistance
	250 times	500 times	
1	1	1	4
2	1	1	4
3	2	1	4
4	3	1	4
5	3	2	4
6	4	3	3
7	4	3	1

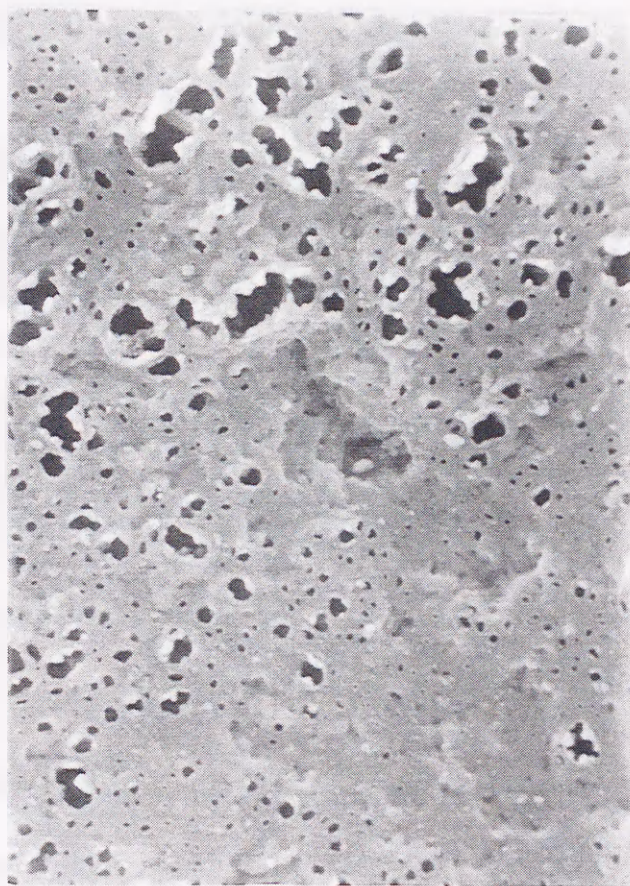




└───┘ 20  $\mu$ m

Fig. 4-8-a. SEM photograph (  $\times 1400$  ) of the surface of the sample No . 2  
before friction test.

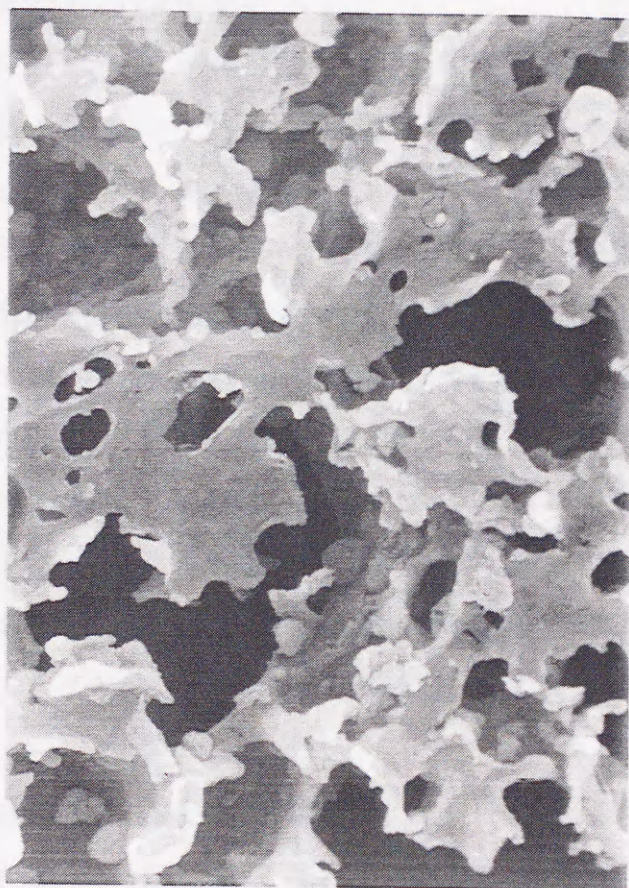




— 20  $\mu$ m

Fig. 4-8-b. SEM photograph (  $\times 1400$  ) of the surface of the sample No . 2 after friction test.





— 20  $\mu\text{m}$  —

Fig. 4-8-c. SEM photograph (  $\times 1400$  ) of the surface of the sample No . 7 after friction test.



#### 4. 3. 6 加工布帛の剥離強力

消費耐久性能のもう一つの評価として、各PU/PVC布帛における剥離強力試験の結果を表4-6に示す。消費耐久性において衣料用加工布帛の経時変化を観た場合、加工布帛の剥離強力の低下は大きな問題[18]である。その代用評価試験として、人工汗液加水分解性促進試験、耐洗濯性評価として石油系よりも強い試験と位置付けされる耐パーククロエチレン性試験、耐光性試験それぞれの後に剥離強力の測定を行った。

まずブランク試料（耐久試験時間0h）の剥離強力を各PU/PVC布帛について測定した結果、No. 1のPU単独が最も良好であり、次いでPVCにより傾斜断面構造が形成されているNo. 2~6がほぼ一定値を示した。しかしPVCがPUによる多孔体にも多く含まれたNo. 7では、大幅に低下した。

次に人工汗液加水分解性促進試験後の剥離強力を測定した結果、4日経過までは先述のブランク試料の際と同様の傾向を示し大差なかったが、8日経過後ではNo. 6と7のPU/PVC布帛がダメージを受けていることが分かった。更に耐洗濯性代用評価としての耐パーククロエチレン性試験後の剥離強力は、耐洗濯性試験としては動的因子が弱い評価方法であったために、ブランク試料とはほぼ同一の値を得た。また耐光性試験後の剥離強力は、100hまで照射した結果低下傾向を示したが、ブランク試料に比し大きく低下した値は示さなかった。

一般に人工汗液加水分解性促進試験4~10日が実着用3~8年に相当するとの報告[18]もあり、また加工布帛における剥離強力の絶対値として、No. 2~6のPU/PVC布帛は200gf/cm程度であり、ウィンドブレーカー等の軽スポーツ用途では使用可能と思われる。しかし、透湿性防水布帛としての広い用途での使用には接着力が低く、更に消費耐久性としての剥離強力不足には、劣化による剥離以外に使用回数等の増加による接着疲労による剥離も要因として考えられる[28]為、これらの改良が今後の課題と考えられる。



Table 4-6. Peeling strength of various PU/ PVC coated fabrics.

Sample No.	Blank	Artificial sweat solution			Perchloroethylene		Fade-meter exposure		
		jangle test			test		test		
		2day	4day	8day			20h	40h	100h
1	0.32	0.31	0.33	0.34	0.34	0.34	0.35	0.33	0.32
2	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26	0.23	0.22	0.21
3	0.32	0.32	0.30	0.24	0.31	0.31	0.34	0.33	0.28
4	0.22	0.21	0.23	0.25	0.21	0.21	0.24	0.22	0.20
5	0.22	0.23	0.24	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.20
6	0.21	0.21	0.22	0.11	0.21	0.21	0.21	0.20	0.18
7	0.07	0.08	0.10	0.05	0.07	0.07	0.09	0.08	0.07

(Kgf/cm)



#### 4. 4 結 論

P U / P V C 混合物を、撥水处理したナイロン布へ湿式凝固法により成膜して、湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製し、その布帛を衣服として着用したと想定した際の着用快適性及び消費耐久性と、布帛断面構造との関係について検討し、以下の結果を得た。

(1) 加工布帛の着用快適性を湿潤感、圧迫感、接触感に分けそれぞれ感覚計測を行った結果、P U / P V C = 8 0 / 2 0 の重量比率前後で水分移動特性において最も良好な加工布帛となることが分かった。その断面構造は、傾斜構造的に P U / P V C 混合物が二層化した P V C に富んだ疎水性マイクロネットと P U に富んだ親水性多孔体、及び疎水性ナイロン布の三層構造から成り、形成された疎水性マイクロネットは水分移動特性に優れ、硬度の高い P V C によって表面の摩擦力を低減し、風合いも滑性に優れた、衣服素材に適した状態となっていることが分かった。しかしながら、同時に必要な耐水性は、透湿性防水衣料素材として低いレベルに位置する結果となった。

(2) 加工布帛の消費耐久性を摩耗強力、揉み強力、剥離強力によって評価した結果、着用快適性における感覚計測の結果と同様に P U / P V C = 8 0 / 2 0 の重量比率前後で最も良好な状態の加工布帛となることが分かった。また、摩耗強力、揉み強力においては、この布帛断面構造における疎水性マイクロネットと親水性多孔体中に含まれる P V C 量が、布帛表面の硬さ及び布帛全体の弾性を変化させその消費耐久性を支配していることがわかり、剥離強力においてはその絶対値が低く、この改良が必要である。



## 文 献

1. 原田隆司；織機誌，45，P-199（1992）
2. 原田隆司，土田和義；織機誌，39，P-361（1986）
3. J. C. Tanner；J. Coated Fabrics，8，312（1979）
4. 藤井富美子，皆川 基，福本律子，奥山春彦；織消誌，24，248（1983）
5. 福本律子，藤井富美子，皆川 基；織消誌，25，457（1984）
6. JIS L 1099；繊維製品の透湿度試験方法（1993）
7. JIS L 1092；繊維製品の防水性試験方法（1986）
8. JIS K 7125；プラスチックフィルム及びシートの摩擦係数試験方法（1993）
9. JIS L 0803；染色堅ろう度試験用添付白布（1986）
10. 岩月 誠；アミノ酸ポリマー，CMC，p. 55（1988）
11. Seikoh Chemicals，Ajinomoto；German Patent 3816648（1988）
12. 樋口才二；織消誌，35，510（1994）
13. 川端季雄；風合い評価の標準化と解析 第2版，風合い計量と規格化研究委員会（1980）
14. 川端季雄；織機誌，26，P-721（1973）
15. 近藤智吏；日皮協ジャーナル，18，87（1987）
16. JIS L 1084；フロック加工生地試験方法（1977）
17. JIS L 1076；織物及び編物のピリング試験方法（1985）
18. 蔭地駿作；染色工業，41，56（1993）
19. JIS L 0848；汗に対する染色堅ろう度試験方法（1978）
20. JIS L 0842；カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法（1988）
21. JIS L 1089；衣料用接着布試験方法（1970）
22. 松井雅男；加工技術，22，621（1987）
23. 岡崎貴彦，横山哲夫，古川睦久；日本ゴム協会誌，68，417



(1995)

24. 潮田ひとみ, 中島利誠; 織消誌, 36, 44 (1995)

25. 藤本康夫; ポリアミノ酸—応用と展望, 講談社, p. 66 (1974)

26. 小山匡子, 北野 健, 川崎由明; 日本香粧品科学会, 第19会学術大会  
(1994)

27. 田原 充, 中島陽一, 宮崎克彦, 高岸 徹; 織機誌, 49,  
T-166 (1996)

28. 西川尅弘; 加工技術, 17, 371 (1982)



## 第5章 総括

本論文は、衣料用機能性材料として湿式凝固法による着用快適感を有した透湿性防水布帛を研究するに当たり、ポリウレタン樹脂を主体とする傾斜断面構造を有する微多孔質皮膜の形成と、構成体である布帛について検討し、着用快適性を向上させる素材開発とその性能評価についてまとめたものである。

### 第1章 「緒論」

本章においては、衣料用機能性材料分野に属する透湿防水素材の沿革、並びにその中に位置するポリウレタン微多孔質皮膜を形成し得られる加工布帛の構成と生成メカニズムについて述べた。また透湿性能と耐水性能に重点を置いて検討した、これまでの内容について触れ、着用快適性が単に高透湿・高耐水圧化により得られないことを示し、本研究に至った動機について述べた。

さらに、着用快適性を有する透湿防水素材には、気体状の水（水蒸気）のみならず液状の水も含めた意味での水分移動特性を良好にすることが必要であり、高透湿機能以外に吸湿、吸水機能を付加することで、衣服とした際結露抑制効果も向上し、急激な運動後の冷え感、肌着等の濡れ感といった不快感を取り除くことが出来ることを明らかにした。

そこでこれらの機能を発現させる透湿性防水布帛の断面モデルとして、衣服とした際、皮膚側を透湿速度の低下の少ない導水層として疎水性ネット状に、中間を吸水層として親水性多孔体に、外側を拡散層として疎水性繊維にする事を提案し、これにより積極的な水分移動を可能とし吸汗速乾機能を持った、即ち高透湿機能、防水機能、結露抑制機能を合わせ持った透湿防水素材の可能性について述べた。

### 第2章 「ポリエステル系ウレタン樹脂とポリ塩化ビニル樹脂による傾斜構造皮膜の形成とその構造が水分移動特性に及ぼす影響」



本章においては、前章で提案した衣料用機能性材料における着用快適性を有した透湿防水素材の理想モデルである、三層構造布帛を実現するべく検討を行った。

その手段として、親水度の相対比較において親水性を示すポリマーとしてポリエステル系ウレタン樹脂（P U）を、疎水性を示すポリマーとしてポリ塩化ビニル樹脂（P V C）を混合して用いた。それらの混合物を撥水処理したナイロン布へ湿式凝固法により成膜する事で湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製し、その布帛断面構造の解析を行い、水分移動特性との関係について検討し、次のような結果を得た。

（１） P V CをP Uに混合した湿式片面凝固透湿性防水布帛は、P V C含量の増加に伴いP V Cが傾斜構造的に湿式樹脂加工表面方向に集中し、基材のナイロン布を含め、疎水性マイクロネット／親水性多孔体／疎水性ナイロン布の三層構造を形成することが明らかになると同時に、その傾斜構造皮膜はP V Cの添加量がある一定量を越えた場合、湿式樹脂加工表面に疎水性マイクロネットを持つ傾斜三層構造から疎水性単一構造化の方向に進み、むしろ結露値が高くなる事を明らかにした。

（２） P U／P V Cポリマーによる湿式透湿性防水布帛は、着用時皮膚側となる湿式加工樹脂表面においてP V Cによる疎水性マイクロネット構造を存在させることが重要で、発汗等で発生した水蒸気を疎水性マイクロネットの間隙から親水性であるP Uがポンプアップ的に吸湿吸水し、次いで移動させ疎水性繊維により拡散乾燥するという水分の移動特性が良好な透湿性防水布帛となりうることを示した。

（３） 湿式凝固法による細孔断面構造を数値化する試みとして、P V CをP Uに混合した湿式片面凝固フィルムの細孔断面写真を、細孔部と孔壁部とに分け、細孔部のフラクタル次元をボックスカウンティング法により算出した結果、疎水性マイクロネット部は、他の細孔部と異なった複雑で微細な状態であることを示す水分移動特性と相関性のある値を得ることが出来、湿式凝固による細孔断面構造の違いをフラクタル次元を用いて表現できる可能性を見いだした。



ポリエステル共重合系ウレタン樹脂による傾斜構造皮膜の形成  
とその構造が水分移動特性に及ぼす影響」

本章においては、第1章で提案した衣料用機能性材料における着用快適性を有した透湿防水素材の理想モデルである三層構造布帛の実現を、前章と同様の加工方法において行った。その際用いるポリマーとして、親水度の相対比較に於いて親水性を示すポリマーにPU、疎水性を示すポリマーに、前章で用いたPVCよりPUに構造が近い、ポリテトラメチレンエーテル/ポリエステル共重合系ウレタン樹脂(PTGPU)を用い、その混合比及びPTGPUの分子量を変化させた際の傾斜三層構造の生成と水分移動特性との関係について検討し、次のような結果を得た。

(1) PU/PTGPU混合物から成る湿式片面凝固透湿性防水布帛は、各樹脂の凝固価により定まる一定範囲にPTGPU比率を調整する事で、第2章で述べたPU/PVC混合物と異なり、その湿式細孔構造を変化させる事なく、効果的に着用時皮膚側となる湿式樹脂加工表面から、疎水性マイクロネット/親水性多孔体/疎水性ナイロン布の傾斜三層構造を生成する事が分かった。また、得られる布帛物性として、透湿性能、結露抑制効果は、PU/PVC布帛に対し低いものとなったが、防水性能において改善できる可能性を見出す事が出来、水分移動特性に優れ高度な吸放湿機能を有した、スポーツウェア等に適した布帛を開発する可能性を見いだした。

(2) PTGPUの凝固価はその分子量上昇とともに低下する傾向に有り、湿式片面凝固透湿性防水布帛を調製する際は、PTGPUの分子量上昇に伴い、より少ない比率で傾斜三層構造を生成する事が明らかになった。また、PTGPU比率を前述の一定範囲以上にする事により、その湿式細孔構造が変化し、耐水圧性能及び結露値を低下させる事が明らかになった。

(3) 湿式凝固法による細孔断面構造を数値化する試みとして、第2章と同様にボックスカウンティング法によるフラクタル次元を算出した。本章では第2章とは異なり、細孔輪郭線のフラクタル次元を求める手法を用いた結果、細孔輪郭線の複雑さを示すフラクタル次元の変化と、耐水圧性能、結露抑制性能の変化に相関性のある傾向を得ることが出来、湿式細孔断面構造の違いをフラ



クタル次元を用いて表現できる可能性を見いだした。

(4) 本章におけるPU/PTG PUによる湿式透湿性防水布帛は、前章のPU/PVCからなるものと比較すると、結露抑制効果といった機能面のみをとらえればその効果は小さいものとなったが、焼却時に塩素ガスの発生を伴わない等、環境面への影響において改善された衣料用機能性材料となりうる可能性を見いだした。

#### 第4章 「着用快適性及び消費性能に及ぼすコーティングポリマー組成と凝固構造の影響」

本章では第2章での結果を基に、ポリエステル系ウレタン樹脂(PU)とポリ塩化ビニル樹脂(PVC)の混合配合液を湿式凝固法によりナイロン布上に成膜して得られる透湿性防水布帛を縫製し、衣服として着用した場合を想定し、その着用快適性及び消費性能を実験室レベルの測定結果より推測し、次のような結果を得た。

(1) 加工布帛の着用快適性を湿潤感、圧迫感、接触感に分けそれぞれ感覚計測を行った結果、PU/PVC=80/20の重量比率前後で水分移動特性において最も良好な加工布帛となることが明らかになった。また、その断面構造は、傾斜構造的にPU/PVC混合物が二層化したPVCに富んだ疎水性マイクロネットとPUに富んだ親水性多孔体、及び疎水性ナイロン布の三層構造から成り、形成された疎水性マイクロネットは水分移動特性に優れ、高硬度のPVCによって表面の摩擦力を低減し風合いも滑性に優れた、衣服素材に適した状態となっていることが明らかになった。しかしながら同時に必要な耐水性は、 $0.3 \text{ kgf/cm}^2$ と低下し、レインウェア、マウンテンウェア等のヘビーデューティー (heavy duty) な分野での使用は困難と考えられるが、これら以外の高透湿化、結露抑制を優先したスポーツ、アスレチック用途での使用は可能であることを示した。

(2) 加工布帛の消費耐久性を摩耗強力、揉み強力、剥離強力において評価した結果、着用快適性における感覚計測の結果と同様にPU/PVC=80/20の重量比率前後で最も良好な状態の加工布帛となることが明らかになった。



また、摩耗強力、揉み強力においては、この布帛断面構造における疎水性マイクロネットと親水性多孔体中に含まれるPVC量が、布帛表面の硬さ及び布帛全体の弾性を変化させ、その消費耐久性を支配していることがわかり、剥離強力においてはその絶対値が低く、この改良が今後の課題と考えられる。



## 本論文に関する研究報告

- 第 2 章 M. Enomoto, K. Suehiro, Y. Muraoka, K. Inoue, M. Sumita ; " The Physical Properties of Polyurethane-blend Dope Coated Fabrics" , Textile Research J. 印刷中

榎本雅穂, 末廣和昭, 田中庸裕, 木曾祥秋 ; " 湿式凝固法によってコーティングされた透湿性防水布帛のポリマー組成及び構造が水分移動特性に及ぼす影響" , 日本繊維機械学会誌, 49, T-49 (1996)

- 第 3 章 榎本雅穂, 末廣和昭, 村岡雍一郎 ; " 透湿性防水布帛における親水性、疎水性ポリウレタン樹脂の組成及び凝固構造が水分移動特性に及ぼす影響" , 日本繊維機械学会誌 印刷中

- 第 4 章 榎本雅穂, 村岡雍一郎, 末廣和昭 ; " 湿式凝固法で作成した透湿性防水布帛の着用快適性及び消費性能に及ぼすコーティングポリマー組成及び凝固構造の影響" , 日本繊維製品消費科学会誌, 38, 157 (1997)



## 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、常に丁寧な直接的御指導を賜りました佐賀大学大学院工学系研究科 末廣和昭教授に衷心より感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるに当たり、御懇篤な御指導を賜りました佐賀大学大学院工学系研究科 竹山尚賢教授、大和武彦助教授、大石祐司助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うに際し、多大な御配慮と御援助を頂きました鹿児島大学教育学部 村岡雍一郎教授、豊橋技術科学大学エコロジー工学系 木曾祥秋助教授、並びに佐賀大学理工学部 池田進技官に厚く御礼申し上げます。

本研究の実施に当たり、ご協力頂きましたセイコー化成株式会社 生木孝次朗社長、上林貢部長、木曾定紀部長並びに多くの上司、同僚の方々に深謝致します。